



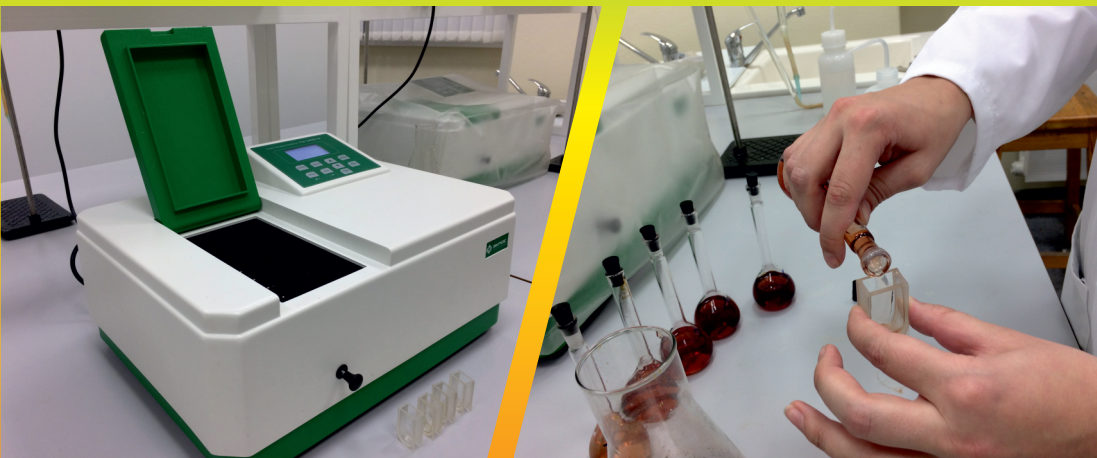
Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

Химико-
технологический
институт

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Практикум



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Практикум

Рекомендовано методическим советом
Уральского федерального университета для студентов вуза,
обучающихся по направлению подготовки
18.03.01, 18.04.01 «Химическая технология»,
04.03.01, 04.04.01 «Химия», 19.03.01, 19.04.01 «Биотехнология»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2020

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
А64

Авторы:

С. Ю. Сараева, Е. Л. Герасимова, И. С. Алямовская,
Н. В. Марина, М. В. Вараксин

Под общей редакцией

С. Ю. Сараевой

Рецензенты:

кафедра физико-химической технологии защиты биосферы
Уральского государственного лесотехнического университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук *И. Г. Первова*);

Т. И. Красненко, доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник лаборатории оксидных систем
Института химии твердого тела УрО РАН

А64 **Анализ** природных и технических систем : практикум / [С. Ю. Сараева, Е. Л. Герасимова, И. С. Алямовская и др. ; под общ. ред. С. Ю. Сараевой] ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2020. — 131 с. : ил. — Библиогр.: с. 121–122. — 100 экз. — ISBN 978-5-7996-3020-1. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-7996-3020-1

Излагаются теоретические основы методов анализа объектов окружающей среды, сырья, продуктов производства и питания, приводится описание 17 лабораторных работ данными методами, даются методические указания по выполнению лабораторных работ.

Для студентов Химико-технологического института УрФУ, изучающих аналитическую, органическую химию и физико-химические методы анализа неорганических и органических веществ.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

На обложке:

В лаборатории спектральных методов анализа

ISBN 978-5-7996-3020-1

© Уральский федеральный университет, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных сокращений и обозначений.....	5
Предисловие.....	7
1. Аналитический контроль.....	8
1.1. Назначение, объекты, цели.....	8
1.2. Основные термины и определения.....	9
1.3. Количественный химический анализ.....	11
1.3.1. Пробоотбор.....	12
1.3.2. Пробоподготовка.....	13
1.3.3. Выбор метода анализа.....	13
1.3.4. Представление результатов анализа.....	15
2. Методы анализа в экомониторинге.....	19
2.1. Экологический мониторинг.....	19
Лабораторная работа 1. Определение актуальной, обменной и гидролитической кислотности почв.....	21
Лабораторная работа 2. Спектрофотометрическое определение подвижных соединений фосфора в почве.....	26
Лабораторная работа 3. Определение нитратов, хлоридов и ионов калия в почве.....	31
Лабораторная работа 4. Комплексонометрическое определение сульфатов в почве.....	42
Лабораторная работа 5. Экстракционно-фотометрическое определение меди в почве.....	48
Лабораторная работа 6. Экстракционно-фотометрическое определение кадмия в почве.....	53
Лабораторная работа 7. Определение содержания аскорбиновой кислоты в хвое.....	59

Лабораторная работа 8. Определение окисляемости воды по методу Кубеля.....	63
Лабораторная работа 9. Определение железа, цинка и меди в сточной воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии.....	69
Лабораторная работа 10. Определение загрязнения атмосферного воздуха по физико-химическим характеристикам снега.....	81
3. Аналитическое обеспечение технологических процессов.....	89
3.1. Производственный аналитический контроль.....	89
Лабораторная работа 11. Гравиметрическое и спектрофотометрическое определение железа в техническом препарате.....	90
Лабораторная работа 12. Определение содержания хлорид-ионов, общей жесткости и свободной кислотности в шахтных водах.....	97
Лабораторная работа 13. Определение содержания меди в промышленных отходах и в образцах технической продукции.....	103
Лабораторная работа 14. Определение содержания влаги и золы в аналитической пробе угля (бурого, каменного, антрацита).....	106
Лабораторная работа 15. Определение кремния в силикате спектрофотометрическим методом.....	110
Лабораторная работа 16. Определение массовой доли белка в муке биуретовым методом.....	113
Лабораторная работа 17. Определение содержания ионизированного кальция в молоке.....	117
Список рекомендуемой литературы.....	121
Приложение 1. Справочные таблицы.....	123
Приложение 2. Нормативные документы.....	127

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия
АК	актуальная (активная) кислотность (почв)
АскК	аскорбиновая кислота
ВФ	весовая форма
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ГК	гидролитическая кислотность (почв)
ГХ	газовая хроматография
ДДК-РЬ	диэтилдитиокарбаминат свинца
ИК	инфракрасная (область спектра)
ИСЭ	ионоселективный электрод
конц.	концентрированная (кислота)
кр. Т	краска Тильманса
ЛПК	лампа с полым катодом
мет. красн.	метиловый красный (индикатор)
ОбщК	общая кислотность (воды)
ОВ	определяемое вещество
Ок _{общ}	окисляемость общая
ОЖ	общая жесткость (воды)
ОК	обменная кислотность (почв)
ос. ч.	особо чистый (химический реагент)
ОФ	осаждаемая форма
ПДК	предельно допустимая концентрация
П. Ок.	перманганатная окисляемость
ППК	почвенный поглощающий комплекс
разб.	разбавление
РО	реагент-осадитель
РЭ	рабочий электрод

СК	свободная кислотность
ТСХ	тонкослойная хроматография
ТЭ	точка эквивалентности
УФ	ультрафиолетовая (область спектра)
ФМК	фосфорно-молибденовая кислота
ХПК	химическое потребление кислорода
ч. д. а.	чистый для анализа (химический реагент)
ЭДС	электродвижущая сила
ЭДТА	этилендиаминтетраацетат натрия
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ЭС	электрод сравнения
эхч Т	эриохром черный Т (индикатор)
$\frac{1}{2}$	фактор эквивалентности
AcNa	ацетат натрия (CH_3COOH)
A	оптическая плотность
C	концентрация, моль/дм ³ , г/дм ³ , % и др.
E	потенциал, В, мВ (в электрохимических методах анализа); энергия атома, эВ (в спектральных методах анализа, 1 эВ = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж)
E ⁰	стандартный электродный потенциал, В
ℓ	толщина поглощающего слоя, см
m	масса, г, мг
pH	водородный показатель кислотности среды
V	объем, см ³ , дм ³
λ	длина волны излучения, нм
ε	молярный коэффициент поглощения, дм ³ /(см · моль)
ω	массовая доля, %, мг %
S _r	относительное стандартное отклонение, %
δ	относительная погрешность, %
Δ	доверительный интервал (размерность измеряемой величины)
h	постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с
ν	частота излучения, Гц, с ⁻¹
I	интенсивность излучения
T	титр раствора, г/см ³

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данный практикум предназначен для студентов бакалавриата и магистратуры, изучающих методы анализа природных и технических объектов. Перед каждой лабораторной работой приведены теоретические основы применяемых методов, характеристики анализируемых объектов и рассказано о важности данного анализа. К методам анализа природных и технических систем относятся различные химические и физико-химические методы анализа неорганических и органических веществ, в том числе титрования, гравиметрии, потенциометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, спектрофотометрии и др.

По каждому разделу представлены методики выполнения лабораторных работ с описанием используемого аналитического оборудования.

В приложениях приведены нормативные документы и справочные таблицы по методам анализа объектов окружающей среды и промышленных продуктов.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ

1.1. Назначение, объекты, цели

Аналитическое обеспечение технологических процессов является особо важным звеном в технологической цепочке производства. Аналитические методы в технологическом процессе выполняют важнейшие функции при разработке современных технологий производства, анализе их функционирования и контроле за состоянием окружающей среды после их реализации. Аналитический контроль присутствует на всех этапах современного технологического процесса и играет очень важную роль при создании эффективной системы менеджмента качества на любом предприятии, которая обеспечивает выпуск высококачественной продукции. Уровень производства и, в конечном счете, качество продукции зависят от качества производственного технического контроля.

Аналитический контроль позволяет:

- оценить качество исходных материалов; ход технологического процесса; количественные и качественные характеристики выбросов в атмосферный воздух и сбросов в поверхностные и подземные воды загрязняющих веществ, а также определить загрязняющие вещества в почве и состав твердых отходов;
- обеспечить экономичное расходование сырья, топлива, электроэнергии; качество выпускаемой продукции;
- уменьшить отходы производства.

Объектами аналитического контроля могут являться неорганические и органические вещества, а также их смеси разнообразного состава:

- сырье и готовая продукция на производстве (материалы, полуфабрикаты, изделия, продукты питания);
- почвы;
- природные и технические воды;
- питьевая вода;
- руды;
- топливо;
- биологические объекты и т. д.

Целями аналитического контроля являются:

- изучение состава;
- оценивание соответствия состава требованиям;
- управление составом.

1.2. Основные термины и определения

Ниже приведены некоторые *термины и определения* количественного химического анализа и аналитического контроля, сформулированные в ГОСТ Р 52361–2005.

Аналитический контроль (объекта) — определение химического состава и, в отдельных случаях, структуры и свойств вещества и материала объекта аналитического контроля с последующим оцениванием соответствия объекта установленным требованиям при их наличии.

Аналитическая лаборатория — организация или структурное подразделение организации, выполняющие аналитические работы в области исследования веществ и материалов.

Методика аналитического контроля (объекта) — документированная совокупность операций и правил проведения аналитического контроля конкретных объектов.

Отбор пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — отделение части вещества [материала] объекта аналитического контроля с целью формирования пробы для последующего определения ее состава, структуры и/или свойств.

Проба вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — часть вещества [материала] объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и/или исследования его структуры, и/или

определения свойств, отражающая его химический состав и/или структуру, и/или свойства.

Подготовка пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — совокупность процедур, проводимых с целью подготовки пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля) к определению ее состава и/или структуры, и/или свойств.

Аналит — компонент, искомый или определяемый в пробе вещества или материала объекта аналитического контроля.

Количественный анализ вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — экспериментальное определение содержания одного или нескольких аналитов в веществе [материале] объекта аналитического контроля.

Метод анализа вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — способ получения информации о химическом составе вещества [материала] объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов анализа вещества [материала].

Методика анализа вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля с установленными характеристиками погрешности или неопределенностью, а для методик качественного анализа — с установленной достоверностью.

Аналитический сигнал — сигнал, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием аналита и регистрируемой в ходе анализа вещества или материала объекта аналитического контроля.

Аналитическое оборудование — оборудование, используемое в ходе анализа вещества [материала] объекта аналитического контроля.

Результат анализа пробы вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — информация о химическом составе пробы вещества или материала объекта аналитического контроля, полученная в ходе анализа вещества или материала.

Результат аналитического контроля (объекта) — заключение о соответствии или несоответствии объекта аналитического

контроля установленным требованиям к его химическому составу, структуре, свойствам, представленное в виде документа.

Протокол анализа вещества [материала] (объекта аналитического контроля) — документ, содержащий результат(ы) анализа вещества или материала объекта аналитического контроля и информацию, необходимую для правильного и однозначного понимания этих результатов.

1.3. Количественный химический анализ

Количественный химический анализ состоит, как правило, из ряда последовательных стадий (рис. 1.1).

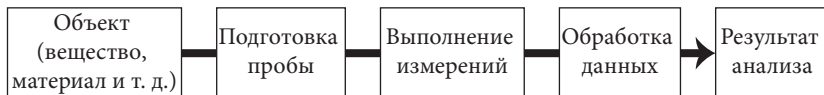


Рис. 1.1. Основные стадии количественного химического анализа

Количественный химический анализ обладает, как правило, рядом особенностей:

1. Он обычно является разрушающим (образец измельчают, переводят в атомарное состояние и пр.).

2. Пробу переводят в другое агрегатное состояние, например, в раствор, в котором определяют содержание одного компонента (аналита) или нескольких компонентов.

3. Требуется дополнительная стадия подготовки пробы (в большинстве методов анализа) для разрушения матрицы пробы, устранения влияния мешающих компонентов, разбавления или концентрирования и т. д.

4. Стадии отбора и подготовки пробы включают гомогенизацию и предварительную подготовку представительной аналитической пробы.

5. Погрешности стадии отбора и стадии подготовки пробы больше, чем погрешность измерения аналитического сигнала.

1.3.1. Пробоотбор

Аналитический контроль начинается с отбора проб. В производственных процессах участвуют большие партии материалов, а для химического анализа используются небольшие количества, поэтому возникает необходимость во взятии пробы, адекватно представляющей состав и свойства исследуемого объекта. Такая проба является *представительной* — это проба вещества/материала, которая по химическому составу и/или свойствам, и/или структуре принимается идентичной объекту аналитического контроля, от которого она отобрана.

Принципы отбора проб:

- проба должна отражать условия и место взятия, т. е. сохранять свойства объекта, которые тот имел в момент отбора;

- отбор пробы, хранение, транспортировка и работа с ней должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов и в свойствах самого анализируемого объекта;

- количество (масса, объем) пробы должно быть достаточным для анализа и соответствовать применяемой методике.

На рис. 1.2 приведены виды проб.

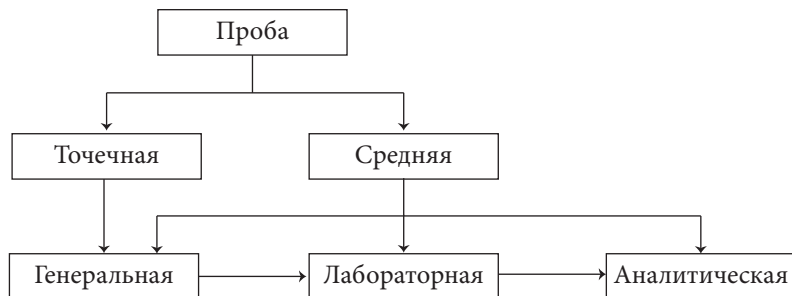


Рис. 1.2. Виды проб

Точечная проба — количество вещества/материала, которое отбирается от объекта за одну операцию пробоотбора. Далее получают *генеральную пробу* путем объединения точечных проб, отобранных от одного материала.

При использовании одного или нескольких циклов пробоотбора получают промежуточные *средние пробы*.

Путем сокращения готовят *лабораторную пробу*, предназначенную для проведения всех видов лабораторных испытаний.

Аналитическая проба (проба для анализа) — это сокращенная лабораторная проба, которую полностью и одновременно используют для проведения анализа.

При пробоотборе следует принимать во внимание все свойства исследуемого объекта (агрегатное состояние, однородность/неоднородность, реакционную способность и др.), поэтому для каждого конкретного объекта/вещества/материала разработаны оптимальные способы осуществления пробоотбора.

1.3.2. Пробоподготовка

Обязательным этапом любого аналитического контроля является предварительная подготовка пробы, которая может состоять из нескольких этапов: механической пробоподготовки (измельчения), вскрытия (разложения) пробы, перевода определяемых компонентов в аналитическую форму, разделения и концентрирования определяемых компонентов и т. д. Для анализа следует использовать пробы, высушенные при 105 °С. Стадия пробоподготовки — одна из наиболее трудоемких и ответственных стадий анализа в целом. Способы пробоподготовки крайне разнообразны и зависят от многих факторов и свойств пробы для анализа.

1.3.3. Выбор метода анализа

Выбор метода анализа осуществляют в зависимости от вида пробы, характеристик определяемого вещества, диапазона определяемых концентраций, цели анализа, точности анализа и др. На рис. 1.3 иллюстрируется принцип выбора в зависимости от характеристик определяемого вещества.

К «мокрым» методам химического анализа относятся титриметрические и гравиметрические методы анализа. В зависимости от свойств исследуемого объекта (его способности к осаждению, нейтрализации или окислению/восстановлению, содержанию в его составе ионов металлов и т. д.) возможен выбор различных методов

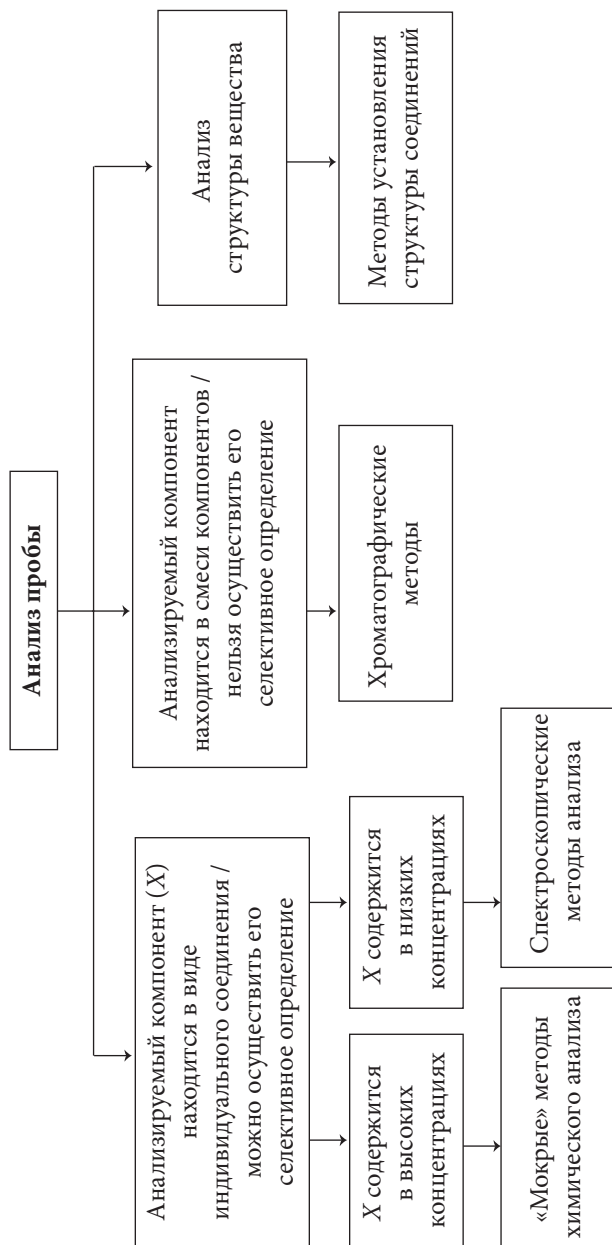


Рис. 1.3. Схемы анализа проб

анализа: гравиметрия, осадительное, кислотнo-основное, окислительно-восстановительное или комплексонометрическое титрование, различные варианты потенциометрии.

Спектроскопические методы (спектроскопия в видимой и УФ-областях, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия) широко применяются для окрашенных соединений или соединений, способных поглощать излучение в УФ-области, а также при определении металлов в низких концентрациях.

Хроматография является методом разделения и анализа компонентов. В зависимости от свойств исследуемых объектов (различная полярность разделяемых компонентов, летучесть пробы, растворимость в элюенте и т. д.) выбирают различные варианты реализации хроматографического анализа: тонкослойную (ТСХ), газовую (ГХ), высокоэффективную жидкостную (ВЭЖХ) хроматографию. В качестве детекторов используют флуоресцентные, УФ-детекторы, рефрактометрические, пламенно-ионизационные, термокондуктометрические и т. д.

Для установления структуры соединений обычно выбирают такие методы анализа, как инфракрасная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия или масс-спектроскопия.

1.3.4. Представление результатов анализа

К показателям качества результатов анализа (при реализации конкретной методики анализа в отдельной лаборатории) относят показатели точности, правильности (оценка систематической погрешности лаборатории), повторяемости и внутрилабораторной прецизионности (РМГ 76–2004).

Точность — степень близости результата измерений к истинному (опорному) значению измеряемой характеристики.

Правильность — степень близости среднего значения (из большой серии измерений) к истинному (опорному) значению.

Систематическая погрешность — разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных в лаборатории, и истинным (опорным) значением.

Прецизионность — степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных установленных условиях.

Повторяемость — прецизионность в условиях повторяемости, при которых независимые результаты измерений получают одним методом, на одном объекте, в одной лаборатории, одним аналитиком, на одном оборудовании, в пределах короткого промежутка времени.

Если в методике анализа предусмотрены параллельные определения для получения результата анализа, проводят контроль повторяемости результатов определений.

Расчет *контроля повторяемости* для n результатов параллельных определений осуществляют по формуле

$$r_k = X_{\max} - X_{\min},$$

где X_{\max} и X_{\min} — наибольший и наименьший результаты определений.

Проверяют условие $r_k \leq r_n$, где r_n — предел повторяемости, указанный в методике анализа или рассчитываемый по формуле $r_n = Q_{P,n} \cdot \sigma_r$, где $Q_{P,n}$ — коэффициент, зависящий от числа параллельных определений n и доверительной вероятности P (табл. 1.1); σ_r — значение среднего квадратичного отклонения повторяемости, заданное в методике анализа и соответствующее содержанию компонента в пробе $X_{\text{ср}}$.

Таблица 1.1

Значения коэффициента $Q_{P,n}$ ($P = 0,95$)	
n	$Q_{P,n}$
2	2,77
3	3,31
4	3,63
5	3,86
6	4,03
7	4,17
8	4,29
9	4,39
10	4,47

Если условие повторяемости выполняется, то рассчитывают среднее арифметическое из n результатов параллельных определений. Если $r_k > r_n$, то проводят дополнительное определение результата и заново рассчитывают r_k . При повторном превышении предела повторяемости анализ прекращают, выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их.

Внутрилабораторная прецизионность — промежуточная прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают при вариации всех факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т. п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

Для расчета контроля внутрилабораторной прецизионности (для двух контрольных определений) объем отобранной пробы (массу) делят на две части и анализируют в одинаковых условиях анализа. Получают значения X_{1cp} и X_{2cp} . Рассчитывают результат:

$$R_k = |X_{1cp} - X_{2cp}|.$$

Предел внутрилабораторной прецизионности R_n устанавливают на основе эксперимента или расчетом на основе предела воспроизводимости R из методики анализа: $R_n = 0,84 R$.

Результаты X_1 и X_2 считают удовлетворительными, если $|R_k| \leq R_n$. Если это условие не выполняется, то определения повторяют. При повторном невыполнении условия внутрилабораторной прецизионности выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их.

При проведении аналитического контроля результат обязательно сопровождается характеристикой погрешности. В зависимости от требований к процедуре проведения анализа и представления результатов существуют нормативные документы, которыми необходимо руководствоваться (ГОСТ ИСО Р 5725–2002, РМГ 61–2010). Рекомендуются два способа представления результатов анализа в лабораторных протоколах:

1. $(X_{cp} \pm \Delta)$, $P = \dots$, где X_{cp} — среднее значение определяемой величины из результатов единичных измерений; $\pm \Delta$ — доверительный интервал (в тех же единицах, что и X) при данной доверительной вероятности P (напр., $P = 0,95$);

2. $X_{\text{cp}} = \dots$, $\delta = \dots \%$, $P = \dots$, где δ — относительная погрешность при данной доверительной вероятности P .

В настоящее время результат чаще представляют по первому способу. Формулы для вычисления среднего арифметического, среднего квадратического и относительного стандартного отклонений, доверительного интервала и относительной погрешности:

— среднее значение при n измерениях: $X_{\text{cp}} = \frac{\sum X_i}{n}$;

— среднее квадратическое отклонение: $S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_{\text{cp}})^2}{n-1}}$;

— носительное стандартное отклонение: $S_r = \frac{S}{X_{\text{cp}}} \cdot 100 \%$;

— доверительный интервал: $\pm \Delta = \pm \frac{St_{n,P}}{\sqrt{n}}$;

— относительная погрешность: $\delta = \frac{|X_{\text{ист}} - X_{\text{cp}}|}{X_{\text{ист}}} \cdot 100 \%$.

2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА В ЭКОМОНИТОРИНГЕ

2.1. Экологический мониторинг

К объектам окружающей среды относятся: почвы, подземные и поверхностные воды, атмосферный воздух. Они характеризуются фоновым (природным, естественным) содержанием различных веществ. Деятельность человека влечет за собой увеличение концентраций загрязняющих веществ в окружающей среде. Загрязнение воздуха, воды и почвы имеет санитарно-гигиенические, экологические и экономические последствия. Для оценки качества экологических объектов используются соответствующие значения ПДК — предельно допустимые концентрации веществ, устанавливаемые по рекомендациям Всемирной организации здравоохранения. ПДК — это максимальные концентрации примесей в среде, отнесенные к определенному времени, которые при периодическом воздействии или на протяжении всей жизни не оказывают вредного воздействия на человека и окружающую среду в целом.

Под качеством атмосферного воздуха понимают совокупность свойств атмосферы, определяющую степень воздействия физических, химических и биологических факторов на людей, растительный и животный мир, а также на материалы, конструкции и окружающую среду в целом. В качестве наиболее распространенных и опасных загрязнителей воздуха выделяют: взвешенные вещества, летучие органические соединения, угарный газ, оксиды азота и серы, свинец и другие тяжелые металлы, озон, кислоты, в основном серную и азотную.

Информация о состоянии водных объектов чрезвычайно важна, так как используется в сельском хозяйстве, энергетике, строитель-

ве, транспортной инфраструктуре, для системы водоснабжения, предупреждения чрезвычайных ситуаций. Под качеством воды в целом понимается характеристика ее состава и свойств, определяющая ее пригодность для конкретных видов водопользования. Источниками загрязнения водных объектов являются: промышленность, сельское хозяйство, города, транспорт. Для водных объектов нормируются порядка 50 контролируемых показателей, среди которых запах, вкус, цветность, мутность, рН, содержание нефтепродуктов, растворенного кислорода, металлов, формальдегида и др.

Оценка уровня химического загрязнения почв необходима, так как это загрязнение может повлиять на качество атмосферного воздуха или грунтовых вод, снизить урожайность или ухудшить качество сельскохозяйственной продукции. В соответствии с СанПиН 2.1.7.1287–03 установлены ПДК более чем 25 веществ в почвах. К загрязнителям почвы в основном относят: мусор, засоряющий поверхность почвы; тяжелые металлы, обладающие высокой токсичностью (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Co, Hg, As, Mn); пестициды, широко используемые в качестве средств борьбы с вредителями; вредные для организма микотоксины; радиоактивные вещества. Источники загрязнения почвы тяжелыми металлами — это промышленные предприятия. Выделяют четыре категории загрязнения земель металлами, которые учитываются в сельском хозяйстве: допустимая; умеренно опасная; высокоопасная; чрезвычайно опасная. Очень важна охрана почв. Постоянный контроль и мониторинг не позволяют выращивать сельскохозяйственную продукцию и вести выпас скота на загрязненных землях.

Для анализа загрязнений в объектах окружающей среды используют различные химические и физико-химические методы анализа: методы гравиметрии и титриметрии, хроматографию, масс-спектрометрию, УФ- и ИК-спектроскопию, спектрофотометрию, ААС, а также электрохимические методы (кондуктометрию, кулонометрию, потенциометрию, вольтамперометрию и др.). Для определения вредных веществ в атмосферном воздухе и газовых смесях широко применяют газоанализаторы — устройства, отличающиеся по принципу действия, работающие в широком диапазоне измерений (0,5–20 ПДК).

Лабораторная работа 1

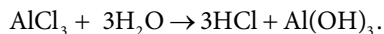
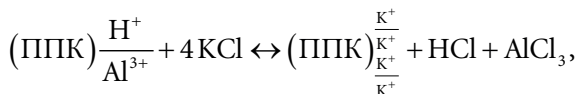
Определение актуальной, обменной и гидролитической кислотности почв

Кислотность почвенного раствора оказывает значительное влияние на рост и развитие растений и микроорганизмов. Сельскохозяйственные растения лучше развиваются на почвах нейтральных и близких к нейтральным. Смещение реакции в кислую или щелочную сторону вызывает нарушение в питании растений.

Актуальная (активная) кислотность (АК) обусловлена повышенной концентрацией ионов водорода в почвенном растворе по сравнению с гидроксид-ионами, она определяется наличием водорастворимых кислот и измеряется величиной рН водных вытяжек из почвы. Эта кислотность непосредственно действует на корневую систему растений и на почвенные микроорганизмы. Определение актуальной кислотности почвы необходимо для выяснения возможности воздействия на почву разных форм, доз и сочетаний удобрений, а также подбора культур в севооборотах. Однако рН водной вытяжки — величина неустойчивая, часто изменяющаяся под действием разных факторов в течение даже одного вегетационного периода. Реакция водной вытяжки разных почв колеблется от рН 3–3,5 до рН 9–10.

Потенциальная кислотность (обменная и гидролитическая) обусловлена содержанием в почвенном поглощающем комплексе (ППК) связанных ионов водорода и алюминия и измеряется величиной рН солевых вытяжек из почвы.

Определение *обменной кислотности* (ОК) основано на вытеснении поглощенных ионов водорода и алюминия из почвы раствором химически нейтральной соли (KCl концентрации 1,0 моль/дм³) и последующем измерении кислотности путем титрования вытяжки раствором щелочи (ГОСТ 26484–85).



По показателям рН солевой (KCl) вытяжки определяют потребность почв в известковании. В солевой вытяжке определяется актуальная и обменная кислотность, поэтому рН солевой вытяжки обычно ниже, чем рН водной вытяжки.

Определение *гидролитической кислотности* (ГК) основано на вытеснении поглощенных ионов водорода и алюминия из почвы раствором гидролитически щелочной соли CH_3COONa и измеряется величиной рН вытяжки. Эта кислотность включает менее подвижную часть поглощенных ионов H^+ , труднее обменивающихся на катионы почвенного раствора. Определять ее необходимо для установления норм извести и возможности эффективного применения фосфоритной муки.

Цель работы: научиться определять актуальную, обменную и гидролитическую кислотность почв методами прямой потенциометрии и кислотно-основного титрования.

Объект анализа: воздушно-сухой образец почвы.

Реактивы и оборудование:

- NaOH, раствор концентрации 2,5 моль/дм³;
- KCl, раствор концентрации 1,0 моль/дм³ (рН = 5,5–6,0);
- CH_3COONa , раствор концентрации 1,0 моль/дм³;
- индикатор фенолфталеин по ГОСТ 5850–72, ч. д. а., раствор концентрации 10 г/дм³.
- HCl, раствор концентрации 0,05 моль/дм³;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- колбы конические вместимостью 100 и 250 см³;
- весы аналитические;
- рН-метр или иономер;
- электрод стеклянный;
- электрод сравнения хлоридсеребряный по ГОСТ 17792–72;
- мешалка магнитная с якорьком;
- бюретка вместимостью 50 см³;
- встряхиватель;
- воронки стеклянные диаметром 7–10 см;
- фильтры беззольные «синяя лента» по ГОСТ 12026–76 ($d = 15$ см).

Сущность методов анализа

Потенциометрическое определение рН почвенных вытяжек основано на измерении ЭДС в цепи, составленной из рабочего стеклянного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения, погруженных в исследуемый раствор.

Титриметрическое определение кислотности почвы проводят прямым титрованием почвенной вытяжки раствором щелочи с использованием индикатора фенолфталеина.

Ход выполнения работы

1. Подготовка солевых почвенных вытяжек

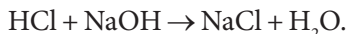
Для определения ОК взвешивают $30 \pm 0,1$ г подготовленного воздушно-почвенного образца, переносят в колбу вместимостью 200 см^3 , добавляют цилиндром 75 см^3 раствора KCl концентрации 1 моль/дм^3 (соотношение почвы к раствору 1 : 2,5), перемешивают в течение 1 мин., измеряют рН в суспензии на рН-метре и оставляют суспензию до следующего дня.

Для определения ГК взвешивают $30 \pm 0,1$ г подготовленного воздушно-почвенного образца, переносят в колбу вместимостью 200 см^3 , добавляют цилиндром 75 см^3 раствора CH_3COONa (AcNa) концентрации 1 моль/дм^3 (соотношение почвы к раствору 1 : 2,5), перемешивают в течение 1 мин., измеряют рН в суспензии на рН-метре и оставляют суспензию до следующего дня.

2. Приготовление и стандартизация титранта NaOH

Готовят около 300 см^3 раствора вторичного стандарта NaOH примерной концентрации $0,05 \text{ моль/дм}^3$ путем разбавления исходного раствора NaOH концентрации $2,5 \text{ моль/дм}^3$.

В колбу для титрования отбирают пипеткой аликвоту 10 см^3 титрованного раствора HCl концентрации $0,05 \text{ моль/дм}^3$, добавляют $20\text{--}30 \text{ см}^3$ дистиллированной воды и 3–4 капли фенолфталеина. Титруют раствором NaOH до появления малинового цвета. Схема взаимодействия при титровании:



Результаты заносят в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты стандартизации титранта NaOH

№ п/п	V(HCl), см³	V(NaOH), см³	C(NaOH), моль/дм³
1	10		
2			
C _{ср} (NaOH), моль/дм³			

Точную концентрацию титранта рассчитывают по формуле

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}.$$

3. *Определение актуальной кислотности (pH_{водн})*

Взвешивают $20 \pm 0,1$ г подготовленного воздушно-почвенного образца, переносят в колбу вместимостью 100 см³, добавляют цилиндром 50 см³ дистиллированной воды, суспензию перемешивают в течение 5 мин. на встряхивателе. В стеклянный стакан отбирают 50 см³ суспензии и измеряют pH с использованием pH-метра. Показания прибора считывают не ранее чем через 1 мин. после погружения электродов в суспензию. Результаты параллельных измерений заносят в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Результаты определения АК

№ п/п	1	2	3
pH _{водн}			

4. *Определение обменной кислотности*

Для определения ОК суспензию почвы, полученную накануне по п. 1, перемешивают в течение 1 мин. стеклянной палочкой и фильтруют через заранее подготовленный бумажный складчатый фильтр.

В колбу для титрования отбирают пипеткой 20 см³ фильтрата солевой (KCl) почвенной вытяжки, добавляют 20–30 см³ дистиллированной воды и 3–4 капли фенолфталеина. Титруют раствором

NaOH до появления малинового цвета. Схема взаимодействия при титровании: $\text{H}^+ + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

Результаты титрования заносят в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты определения ОК

№ п/п	$V_{\text{пип}}, \text{см}^3$	$V(\text{NaOH}), \text{см}^3$	ОК, мг/100 г
1	20		
2			
3			

Значение ОК (ммоль/100 г или мг/100 г, так как $M_{\text{H}} = 1$ г/моль) почвы рассчитывают по формуле

$$\text{ОК} = C_{\text{ср NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{экстр}}}{V_{\text{пип}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}},$$

где $V_{\text{экстр}}$ и $V_{\text{пип}}$ — объемы экстрагирующего раствора и фильтрата, отобранного для титрования пипеткой соответственно, см^3 ; множитель 100 учитывает содержание H^+ в 100 г почвы.

5. Определение гидролитической кислотности

Для определения ГК суспензию почвы, полученную накануне по п. 2, перемешивают в течение 1 мин. стеклянной палочкой. С помощью рН-метра измеряют общую кислотность (ОбщК) почвы в величинах рН и далее по табл. 1 (прил. 1) переводят в мг/100 г. При обработке почвы раствором AcNa определяется сумма обменной и гидролитической кислотности. Чтобы определить величину собственно ГК почвы, необходимо из показателя общей кислотности вычесть величину обменной кислотности:

$$\text{ГК} = \text{ОбщК} - \text{ОК}$$

или рассчитать по формуле (при проведении титрования)

$$\text{ГК} = C_{\text{ср NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_{\text{экстр}}}{V_{\text{пип}}} \cdot \frac{100}{m_{\text{нав}}} \cdot 1,75,$$

где 1,75 — коэффициент Дайкухара, учитывающий неполноту вытеснения ионов H^+ в однократной вытяжке.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы, в табл. 2.4 приводят средние значения АК, ОК и ГК исследуемой почвы, определяют степень кислотности и рекомендуемую дозу известкования почвы (прил. 1, табл. 2–3).

Таблица 2.4

Результаты определения кислотности почвы

Актуальная	Потенциальная			
	Обменная		Гидролитическая	
$pH_{\text{водн}}$	pH_{KCl}	ОК, мг/100 г	pH_{AcNa}	ГК, мг/100 г

Лабораторная работа 2

Спектрофотометрическое определение подвижных соединений фосфора в почве

Фосфаты присутствуют в почвах в виде неорганических и органических соединений (нуклеиновых кислот, фитина, фосфатидов), последние преобладают в богатых гумусом почвах. Органические соединения фосфора слабо усваиваются растениями, являются резервом для пополнения запасов подвижного фосфора после минерализации. Доступными для усвоения растениями и микроорганизмами являются растворимые в воде однозамещенные соли: KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , $NH_4H_2PO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$ и т. д.; растворимые в слабых кислотах двузамещенные соли: $CaHPO_4$, $MgHPO_4$; труднорастворимые трехзамещенные соли: $Ca_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, $FePO_4$, которые могут давать растворимые соединения в результате гидролиза в почве.

Для разработки рациональной системы удобрения в хозяйствах необходимо знать количество в почве как общего (валового), так и подвижного фосфора. Эффективное плодородие почв в отношении фосфатов определяется запасом растворимых, подвижных форм. Под термином «подвижный фосфор» принято понимать не только почвенные фосфаты, растворимые в воде и, следовательно-

но, доступные для растений, но и те их формы, которые находятся в динамическом равновесии «твердая фаза почвы \leftrightarrow раствор». Фосфаты, доступные растениям, представлены в основном фосфатами, осажденными или адсорбированными на поверхности твердой фазы почвы и фосфатами почвенного раствора.

Фоновое содержание водорастворимых фосфатов в почве обычно незначительно и составляет 2–3 мг на 1 кг почвы, так как они быстро потребляются растениями и микроорганизмами. В связи с этим доступной для растений считается часть почвенных фосфатов, поглощенных почвенными коллоидами, которые переходят в слабокислую вытяжку или буферные смеси. Предполагают, что слабые кислоты или разбавленные растворы солей по силе воздействия на ППК соответствуют воздействию корневой системы растений.

В настоящее время существует несколько методов определения подвижного фосфора, учитывающих особенности почв и различающихся реактивом для получения соответствующей вытяжки (методы Кирсанова, Чирикова, Мачигина).

Для определения подвижных фосфатов на кислых и слабокислых почвах, как правило, применяют кислотные вытяжки и буферные смеси с исходным $\text{pH} = 1\text{--}5$, на карбонатных почвах — буферные смеси с $\text{pH} = 3,2\text{--}5,0$ и щелочные вытяжки с $\text{pH} = 8,5\text{--}11,0$. Конечное определение различных форм фосфора сводится к определению содержания иона ортофосфорной кислоты PO_4^{3-} .

Цель работы: практическое ознакомление с методикой фотокolorиметрического определения подвижных соединений фосфора в почве (ГОСТ Р 54650–2011).

Объект анализа: воздушно-сухой образец почвы.

Реактивы и оборудование:

- кислота соляная HCl , раствор концентрации 0,2 моль/дм³;
- кислота серная H_2SO_4 , раствор концентрации 2,5 моль/дм³;
- аммоний молибденовокислый 4-водный $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, раствор концентрации 6 г/дм³;
- калия сурьмяновиннокислый $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, раствор концентрации 0,145 г/дм³;
- кислота аскорбиновая $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, раствор концентрации 0,887 г/дм³;

— калий дигидрофосфат KH_2PO_4 , растворы: р-р I концентрации $0,1 \text{ мг/см}^3$ (в пересчете на P_2O_5) и р-р II концентрации $0,01 \text{ мг/см}^3$ (в пересчете на P_2O_5 : 25 см^3 р-ра I разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 250 см^3);

— вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

— весы аналитические;

— спектрофотометр с набором кювет;

— встряхиватель;

— колбы стеклянные вместимостью 250 см^3 ;

— цилиндры мерные вместимостью $5\text{--}15 \text{ см}^3$;

— колбы мерные вместимостью 50 см^3 ;

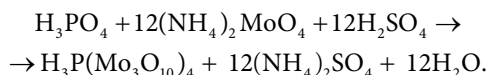
— воронки стеклянные диаметром $7\text{--}10 \text{ см}$;

— фильтры беззольные «синяя лента» по ГОСТ 12026–76;

— пипетки вместимостью $2,5\text{--}5,0 \text{ см}^3$ (Мора или с делениями).

Сущность метода анализа

Метод Кирсанова (для кислых почв) основан на извлечении подвижных фосфатов (P_2O_5) из почвы экстрагирующим раствором HCl концентрации $0,2 \text{ моль/дм}^3$ при соотношении почвы к раствору $1 : 5$. Далее фосфат-ионы в кислой среде образуют с молибдат-ионами фосфорно-молибденовую гетерополиоксиду (ФМК), окрашенную в желтый цвет.



При добавлении восстановителя к раствору ФМК входящий в ее состав Mo(VI) восстанавливается до Mo(V) , при этом образуется фосфорномолибденовая синь, и раствор окрашивается в синне-голубой цвет. По интенсивности окраски раствора определяют содержание фосфатов.

Ход выполнения работы

1. Приготовление почвенной вытяжки

Взвешивают $10,0 \pm 0,1 \text{ г}$ воздушно-сухой почвы, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 . Приливают цилиндром 50 см^3 раствора HCl концентрации $0,2 \text{ моль/дм}^3$. Вбалтывают на встряхивателе 1 мин. , дают отстояться $10\text{--}15 \text{ мин.}$ и фильтруют через воронку со складчатым бумажным фильтром «синяя лента».

2. Приготовление исследуемого раствора

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят пипеткой 5 см³ фильтрата почвенной вытяжки; 5,0 см³ раствора серной кислоты концентрации 2,5 моль/дм³; 8,0 см³ раствора молибденовокислого аммония (концентрации 6 г/л); 8,0 см³ раствора сурьмяновиннокислого калия (концентрации 0,145 г/дм³) и 12,0 см³ раствора аскорбиновой кислоты (концентрации 0,887 г/дм³). Доводят раствор до метки 50 см³ дистиллированной водой. После образования синей окраски дают раствору постоять 10 мин. Окраска растворов устойчива в течение 24 ч.

3. Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика

В 6 мерных колб вместимостью 50 см³ вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см³ р-ра II КН₂РO₄ концентрации 0,01 мг/см³ (в пересчете на Р₂О₅); 5,0; 4,5; 4,0; 3,0; 2,0 и 1,0 см³ соответственно (табл. 2.5) раствора НСl концентрации 0,2 моль/дм³; по 5,0 см³ раствора Н₂SO₄ концентрации 2,5 моль/дм³; по 8,0 см³ раствора молибденовокислого аммония; по 8,0 см³ раствора сурьмяно-виннокислого калия и по 12,0 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Доводят растворы до метки 50 см³ дистиллированной водой. После образования синей окраски дают растворам постоять 10 мин. для устойчивости окраски.

Таблица 2.5

Приготовление градуировочных растворов
(для колб вместимостью 50 см³)

Состав раствора и его оптическая плотность	Номер раствора					
	1	2	3	4	5	6
V(KH ₂ PO ₄), см ³ (C = 0,01 мг/см ³)	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0
V(HCl), см ³ (C = 0,2 моль/дм ³)	5,0	4,5	4,0	3,0	2,0	1,0
Содержание Р ₂ О ₅ в растворе, мкг/50 см ³	0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0
Оптическая плотность, А	0					

4. Измерение оптической плотности градуировочных растворов и почвенной вытяжки

Фотометрирование стандартных растворов 2–6 проводят методом абсолютной спектрофотометрии при длине волны $\lambda = 670$ нм ($\epsilon = 3,3 \cdot 10^{-4}$ дм³/(моль · см)), кювета $\ell = 1$ см. Раствором сравнения является раствор 1, содержащий все компоненты исследуемого, кроме фосфатов. По данным для стандартных растворов строят градуировочный график (рис. 2.1).

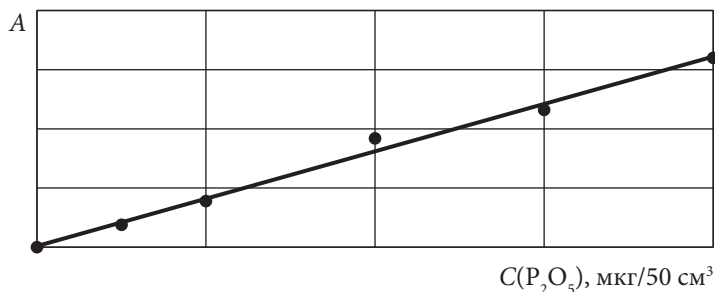


Рис. 2.1. Вид градуировочного графика

Оптическую плотность вытяжки почвенного образца измеряют в трех кюветах, результаты заносят в табл. 2.6. По градуировочному графику определяют содержание P_2O_5 в почвенной вытяжке ($C_{\text{граф}}$).

Таблица 2.6

Результаты спектрофотометрического определения фосфатов в почвенной вытяжке

№ п/п	Оптическая плотность, A	Содержание P_2O_5 , $C_{\text{граф}}$, мкг/50 см ³	Содержание P_2O_5 , $C(P_2O_5)$, мг/100 г
1			
2			
3			

Содержание подвижных соединений фосфора ($C(P_2O_5)$, мг/100 г почвы) в пересчете на P_2O_5 рассчитывают по формуле

$$C(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{C_{\text{граф}} \cdot a \cdot 100}{m_{\text{нав}}},$$

где a — разведение; множитель 100 учитывает содержание подвижного фосфора в 100 г почвы.

По результатам анализа проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде: $C = C_{\text{ср}} \pm \Delta$, мг/100 г, с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %.

В *выводе* кратко описывают ход работы, указывают содержание подвижных соединений фосфора в анализируемой почве и ее принадлежность к соответствующей группе (прил. 1, табл. 4).

Лабораторная работа 3

Определение нитратов, хлоридов и ионов калия в почве

Содержание нитратов характеризует обеспеченность почвы минеральным азотом и степень выраженности процесса нитрификации — микробиологического процесса окисления аммиака до азотистой и далее до азотной кислоты для получения энергии или для защиты от активных форм кислорода. По количеству нитратов можно судить об окультуренности почвы. Нитраты обладают большой подвижностью, которая служит причиной снижения концентрации нитратов в условиях обильного увлажнения почв.

В соответствии с ГОСТ 26951–86 пробы почвы анализируют в состоянии естественной влажности, но не более чем через 5 ч после их отбора или доводят до воздушно-сухого состояния путем подсушивания при температуре до 40 °С. Допускается хранение проб в состоянии естественной влажности не более 2 суток при температуре 1–5 °С, после чего они должны быть проанализированы или высушены.

Калий в почве находится в виде различных минералов и солей. Различают следующие формы калия в почве:

1. *Калий почвенных минералов*, в том числе алюмосиликатов, он труднодоступен растениям.

2. Калий, поглощенный почвенными коллоидами, или *обменный калий*, — главный источник калийного питания растений (содержание 5–50 мг/100 г почвы).

3. *Водорастворимый калий* представлен растворимыми солями, находится в почве в минимальных количествах, так как полностью поглощается растениями и микроорганизмами.

4. *Калий, входящий в состав микробных клеток и органических остатков*, доступен растениям после их минерализации (содержание около 40 кг/га).

5. *Необменный калий*, фиксированный или закрепленный почвой при наличии в ней глинистых минералов. Высокое содержание органического вещества в почве, а также ее известкование усиливают закрепление калия в необменной форме.

В каждой почве между обменным и необменным калием существует динамическое равновесие. Поглощение растениями обменного калия приводит к переходу необменного калия в обменное состояние. Таким образом, необменный калий является резервным в питании растений. При внесении калийных удобрений часть калия потребляется растением, а часть закрепляется в почве в виде необменного. Установлена достаточно тесная зависимость между урожаем растений и содержанием обменного калия в почве, его учитывают при прогнозировании действия удобрений.

Содержание обменного калия в минеральных почвах классифицируют (по Кирсанову) следующим образом: *среднее* (81–120 мг/кг почвы), *высокое* и *очень высокое* (>250 мг/кг почвы) (ГОСТ 27753.6–88).

В природной среде хлориды в значительных количествах накапливаются только в засоленных почвах. По химизму засоление почв бывает сульфатное, хлоридно-сульфатное, сульфатно-хлоридное и хлоридное. Почвы, содержащие легкорастворимые соли в количествах, превышающих ПДК (т. е. предельное количество солей в почве, выше которого начинается угнетение роста и развития растений), называют засоленными. Так, содержание хлоридов в солончаках составляет 0,02–0,2 и более % (мас.). Источниками загрязнения почв хлорид-ионом являются нефтедобывающие предприятия, очистка автострад в зимнее время с применением NaCl и др.

Цель работы: практическое ознакомление с методиками ионометрического определения нитратов и ионов калия, ионометрического и argentометрического определения хлоридов в почвенном образце.

Объект анализа: воздушно-сухой образец почвы.

Реактивы и оборудование:

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- рН-метр (иономер) 410;
- электрод сравнения хлоридсеребряный по ГОСТ 17792–72;
- дозатор вместимостью 5 см³;
- весы аналитические;
- встряхиватель;
- воронки лабораторные стеклянные;
- фильтры беззольные «синяя лента» по ГОСТ 12026–76;
- колбы конические вместимостью 250 и 500 см³;
- колбы мерные вместимостью 100 см³;
- цилиндры мерные вместимостью 250, 100 и 50 см³;
- стаканы вместимостью 50 и 100 см³;
- пипетки вместимостью 1, 10 и 20 см³;
- бюретки вместимостью 25 см³;
- бумага индикаторная универсальная.

Для определения анионов NO₃⁻:

- квасцы алюмокалиевые, раствор экстрагирующий 1%-й,
- калия нитрат KNO₃, раствор концентрации 0,1 моль/дм³

в экстрагирующем растворе;

- электрод нитратный ионоселективный типа ЭМ-NO₃-01.

Для определения ионов K⁺:

- хлорид калия KCl, раствор стандартный концентрации 0,1 моль/дм³;

- электрод калиевый ионоселективный типа «ЭКОМ-К».

Для определения анионов Cl⁻:

- калия хромат KCrO₄, раствор 10%-й;
- серебра нитрат AgNO₃, раствор концентрации 0,02 моль/дм³;
- натрия хлорид NaCl, стандартный раствор концентрации 0,1 моль/дм³ (приготовленный по навеске);
- электрод хлоридный ионоселективный типа «Элит-261».

1. Ионометрическое определение нитратного азота в почве

Сущность метода. Метод основан на измерении активности нитрат-ионов ионоселективным электродом (ИСЭ) в солевой суспензии 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов при соотношении пробы и экстрагирующего раствора 1 : 2,5.

Ход выполнения работы

1. Подготовка нитрат-селективного индикаторного электрода

Электрод ЭМ- NO_3 -01 за сутки перед началом работы заполняют раствором, содержащим 0,1 моль/дм³ KNO_3 и 0,001 моль/дм³ KCl , выдерживают в растворе KNO_3 концентрации 0,01 моль/дм³, в этом же растворе его хранят в промежутках между анализами. Перед измерениями нитратный ИСЭ тщательно ополаскивают дистиллированной водой и выдерживают в ней в течение 10 мин. Работоспособность нитратного ИСЭ зависит от его электродной характеристики (рис. 2.2). Электрод должен иметь линейную функцию в водных растворах в диапазоне pNO_3 от 1,0 до 4,0 с наклоном, близким к (54 ± 3) мВ на единицу pNO_3 . Если при измерении ЭДС (E) растворов разность между двумя последующими стандартными растворами менее 48 мВ, то электрод находится в нерабочем состоянии.

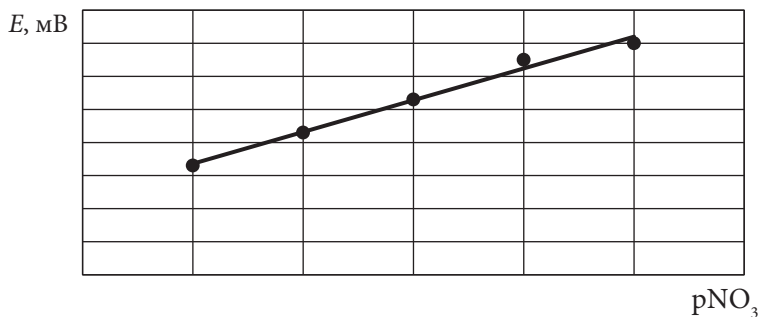


Рис. 2.2. Вид градуировочной зависимости для нитрат-ИСЭ

2. Приготовление почвенной вытяжки

Взвешивают $10,0 \pm 0,1$ г воздушно-сухого почвенного образца и помещают в колбу вместимостью 100 см³. Дозатором приливают 25 см³ 1%-го раствора алюмокалиевых квасцов (соотношение 1 : 2,5). Перемешивают и взбалтывают на встряхивателе в течение 3 мин.

3. Измерение pNO_3 в градуировочных растворах и почвенной вытяжке

Стандартные растворы с концентрацией нитрат-ионов 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} моль/дм³ готовят последовательным 10-кратным разбавлением экстрагирующим раствором основного раствора KNO_3 концентрации 0,1 моль/дм³ ($pNO_3 = 1$). У полученных растворов значения pNO_3 равны 2, 3, 4 и 5 соответственно. Все стандартные растворы готовят в день построения градуировочного графика (см. рис. 2.2). С помощью иономера определяют ЭДС стандартных растворов (аликвоты по 20 см³), заполняют табл. 2.7 и строят градуировочный график, т. е. зависимость E (мВ) — pNO_3 .

Почвенную вытяжку необходимо перемешивать стеклянной палочкой до погружения в нее электродной пары. С помощью рН-метра (иономера) измеряют потенциал в подготовленном растворе (трижды) и по графику определяют концентрацию нитрат-иона в почвенной суспензии или pNO_3 .

Таблица 2.7

Данные измерения потенциала

№ раствора	$C(NO_3^-)$, моль/дм ³	pNO_3	E , мВ
1	10^{-1}	1	
2	10^{-2}	2	
3	10^{-3}	3	
4	10^{-4}	4	
5	10^{-5}	5	
Почвенная вытяжка			

4. Обработка результатов

С помощью вспомогательной таблицы (прил. 1, табл. 5) по величине pNO_3 находят содержание нитратного азота в исследуемом образце в мг/кг почвы.

Содержание нитратного азота также можно рассчитать по формулам

$$C(N) \text{ (мг/кг)} = \text{antilog}(4,54 - pNO_3)$$

$$\text{или } C(N) \text{ (мг/кг)} = M_N \cdot 10^{-p\text{NO}_3} \cdot \frac{V_{\text{экстр}}}{m_{\text{нав}}},$$

где 4,54 — коэффициент пересчета; antilog находят по таблицам; M_N — атомная масса азота, г/моль; $V_{\text{экстр}}$ — объем экстагирующего раствора, см³.

Обеспеченность почвы нитратным азотом оценивают по шкале (прил. 1, табл. 6).

2. Ионметрическое определение калия в почве

Сущность метода. Метод основан на извлечении калия из почвы водой и последующего измерения ЭДС ячейки, заполненной полученной вытяжкой, потенциометрическим методом с помощью ионоселективного калийного электрода.

Хранить калий-ИСЭ можно в растворе с хлоридом калия (KCl) концентрации 0,01 моль/дм³ или в сухом виде с защитным колпачком. Перед использованием после хранения в сухом виде электрод необходимо вымочить в растворе хлорида калия концентрации 0,01 моль/дм³ в течение суток.

Ход выполнения работы

1. Приготовление вытяжки из почвы

За сутки перед началом измерений навеску растертой воздушно-сухой почвы массой $10,0 \pm 0,1$ г переносят в колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ дистиллированной воды (соотношение 1 : 5), выдерживают сутки и отфильтровывают в стакан через бумажный складчатый фильтр.

2. Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика

Стандартные растворы с концентрацией ионов калия 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} и 10^{-5} моль/дм³ готовят последовательным 10-кратным разбавлением дистиллированной водой основного раствора KCl концентрации 0,1 моль/дм³ (рК = 1). У полученных растворов значения рК равны 2, 3, 4 и 5 соответственно. Все стандартные растворы готовят в день построения градуировочного графика (рис. 2.3). В стандартные растворы (аликвоты по 20 см³), начиная с раствора 5, погружают калий-селективный (РЭ) и хлоридсеребряный (ЭС) электроды,

с помощью иономера определяют ЭДС, заполняют табл. 2.8 и строят градуировочный график, т. е. зависимость E (мВ) — pK .

Таблица 2.8

Данные измерения потенциала

№ раствора	$C(K^+)$, моль/дм ³	pK	E , мВ
1	10^{-1}	1	
2	10^{-2}	2	
3	10^{-3}	3	
4	10^{-4}	4	
5	10^{-5}	5	
Почвенная вытяжка			

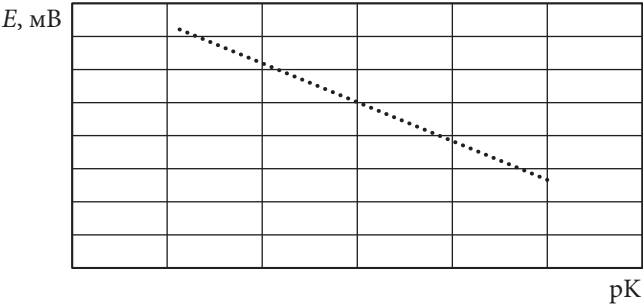


Рис. 2.3. Вид градуировочной зависимости для калий-ИСЭ

3. Измерение ЭДС в почвенной вытяжке

Отбирают аликвоту почвенной вытяжки 20 см³, перемешивают раствор в течение 1 мин. и с помощью иономера измеряют разность электродных потенциалов.

4. Расчеты

По градуировочному графику определяют pK в почвенной вытяжке и рассчитывают содержание калия (C_K , мг/кг) в почве по формуле

$$C_K = \frac{M_K \cdot 10^{-pK} \cdot V_{\text{экстр}} \cdot 10^3}{m_{\text{нав}}},$$

где M_K — атомная масса калия, г/моль; pK — показатель концентрации калия, найденный по графику; V — объем экстрагирующего раствора, $см^3$; множитель 10^3 — для пересчета на кг почвы.

По табл. 7 прил. 1 определяют обеспеченность почвы обменным калием.

3. Ионометрическое определение хлоридов в почве

Сущность метода. Метод основан на извлечении хлоридов из почвы водой (соотношение 1 : 5) и последующего измерения ЭДС ячейки, заполненной полученной вытяжкой, потенциометрическим методом с помощью ионоселективного электрода.

Ход выполнения работы

1. Подготовка хлорид-селективного индикаторного электрода

Хлорид-селективный электрод изготовлен на основе смеси Ag_2S с хлоридом серебра $AgCl$. Его функционирование основано на следующих равновесных процессах: $Ag_2S \leftrightarrow 2Ag^+ + S^{2-}$ и $AgCl \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$. На потенциал Cl -ИСЭ электрода влияют ионы Hg^{2+} , а также сульфиды, тиосульфаты, цианиды.

При длительных перерывах в работе хлорид-селективный электрод промывают дистиллированной водой, осушают фильтровальной бумагой и надевают защитный колпачок. При последующем введении электрода в эксплуатацию следует снять защитный колпачок, отполировать рабочую мембрану на фильтровальной бумаге и промыть электрод дистиллированной водой.

2. Исследование электродной функции Cl -ИСЭ

Электрод подготавливают к работе согласно инструкции в паспорте электрода. Для его калибровки готовят серию растворов с различной концентрацией хлорид-иона. Для этого в колбу на 50 см^3 вносят 5 см^3 раствора KCl концентрации $0,1\text{ моль/дм}^3$ (раствор 1), доводят до метки водой, получают раствор 2. Далее 5 см^3 раствора 2 переносят в колбу на 50 см^3 , доводят до метки водой, получают раствор 3 и т. д. В химический стаканчик наливают раствор (начинают измерения с наименьшей концентрации), опускают электроды и измеряют потенциал Cl -ИСЭ при непрерывном перемешивании раствора. Показания прибора считывают через 1 мин. (в разбавленных растворах через 5 мин.), между измерениями тщательно промывают

электроды дистиллированной водой и осушают фильтровальной бумагой. Полученные значения заносят в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Данные измерения потенциала

№ раствора	$C(\text{Cl}^-)$, моль/дм ³	pCl	E , мВ		
1	10^{-1}	1			
2	10^{-2}	2			
3	10^{-3}	3			
4	10^{-4}	4			
Почвенная вытяжка					

По данным измерений строят градуировочный график зависимости E — pCl (рис. 2.4). Определяют диапазон линейности и крутизну электродной функции (мВ/pCl), сравнивают с паспортными значениями для используемого ИСЭ.

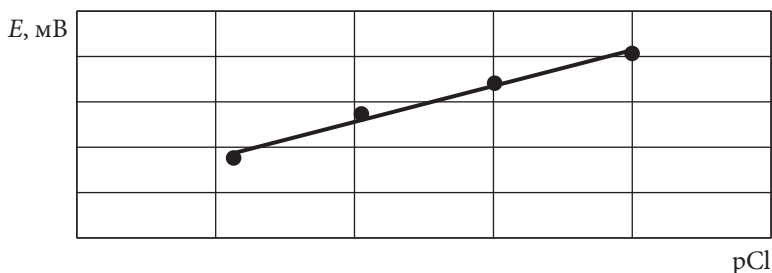


Рис. 2.4. Вид градуировочной зависимости для Cl-ИСЭ

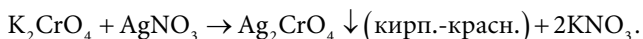
3. Определение хлоридов в почвенном образце (ГОСТ 26425–85)

Пробу почвы массой 30 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и приливают цилиндром 150 см³ дистиллированной воды (соотношение 1 : 5). Почву с водой перемешивают в течение 3 мин. и оставляют на 5 мин. для отстаивания. Затем фильтруют в чистую сухую колбу через бумажный складчатый фильтр, отбросив первые 10 мл фильтрата. В стаканчик помещают исследуемую водную вытяжку (аликвота 20 см³) и измеряют потенциал Cl-ИСЭ. По градуировочному графику определяют концентрацию Cl⁻-ионов

в вытяжке. Рассчитывают содержание хлоридов в почве (C_{Cl} , мг/кг почвы) по формуле, аналогичной для расчета содержания калия в почве.

4. Аргентометрическое определение хлоридов в почве

Сущность метода. Аргентометрическое определение хлоридов по методу Мора основано на прямом титровании хлорид-ионов раствором нитрата серебра с индикатором хроматом калия до побурения белого осадка. Кирпично-красный осадок хромата серебра появляется лишь после добавления избытка ионов Ag^+ , когда все хлориды уже осаждены. При этом всегда к анализируемому раствору с хлоридами приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот. Схема взаимодействия до и после ТЭ:



Титрование проводят в нейтральном растворе. При $pH < 6,5$ происходит протонирование хромат-аниона ($CrO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HCrO_4^-$), и чувствительность индикатора падает, а в более щелочных растворах ($pH > 10,5$) ранее хромата серебра может выпадать в осадок оксид Ag_2O или гидроксид $AgOH$.

Ход выполнения работы

1. Подготовка почвенной вытяжки

Проводят аналогично описанному выше для ионометрического определения хлоридов (п. 3, с. 39). Анализ водной вытяжки необходимо проводить сразу после окончания фильтрации во избежание испарения фильтрата и загрязнения его различными газами, находящимися в лаборатории.

2. Стандартизация титранта

Рабочий раствор $AgNO_3$ хранят в склянках из темного стекла, так как на свету соли серебра неустойчивы. Первичным стандартом для установления точной концентрации раствора нитрата серебра ($C \approx 0,02$ моль/дм³) служит стандартный раствор хлорида натрия концентрации 0,02 моль/дм³, приготовленный точным разбавлением раствора $NaCl$ концентрации 0,1 моль/дм³. Способ титрования

прямой, индикатор — хромат калия, титрование — до появления красновато-бурого осадка хромата серебра. Результаты титрования заносят в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Результаты стандартизации титранта AgNO_3

№ п/п	$V(\text{NaCl}), \text{см}^3$	$V(\text{AgNO}_3), \text{см}^3$	$C(\text{AgNO}_3), \text{моль/дм}^3$
1			
2			
$C_{\text{ср}}(\text{AgNO}_3), \text{моль/дм}^3$			

Концентрацию титранта рассчитывают по формуле

$$C_{\text{AgNO}_3} = \frac{(C \cdot V)_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3}}.$$

3. Титрование почвенной вытяжки

В колбу с аликвотой вытяжки 20 см^3 прибавляют 1 см^3 10%-го раствора хромата калия и титруют раствором AgNO_3 до появления не исчезающей красновато-бурой окраски. Результаты титрования заносят в табл. 2.11. Изменение окраски легче уловить при сравнении титруемого раствора со «свидетелем» — колбой с такими же объемами вытяжки и хромата калия. Появление красноватого оттенка служит показателем достижения точки эквивалентности.

Таблица 2.11

Результаты титрования почвенной вытяжки
при определении хлорид-ионов

№ п/п	$V_{\text{пип}}, \text{см}^3$	$V(\text{AgNO}_3), \text{см}^3$	$C(\text{Cl}^-), \text{мг/кг}$
1			
2			
3			

Содержание хлорид-ионов (C_{Cl} , мг/кг) в почве вычисляют по формуле

$$C_{\text{Cl}} = \frac{(C \cdot V)_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}} \cdot V_{\text{экстр}} \cdot 10^3}{m_{\text{нав}} \cdot V_{\text{тит}}},$$

где 10^3 — множитель пересчета на 1 кг почвы; $V_{\text{экстр}}$ — объем воды, взятой для приготовления водной вытяжки, см³; $V_{\text{тит}}$ — аликвота вытяжки, взятая для титрования, см³.

По результатам анализа проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат для всех определяемых компонентов представляют в виде: $C = C_{\text{ср}} \pm \Delta$, мг/кг, с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %. Результаты определения хлоридов двумя методами оценивают по F -критерию.

В *выводе* дают краткое описание работы, приводят характеристики электродных функций используемых ИСЭ и результаты ионометрического определения содержания хлоридов, нитратов и калия в почве, сравнивают их с ПДК.

Лабораторная работа 4

Комплексонометрическое определение сульфатов в почве

В почвах содержатся легко- и труднорастворимые виды сульфатных соединений, первые составляют основное количество сульфатов в водной вытяжке из почвы.

Среди растворимых сульфатных соединений почв наиболее известны сульфаты аммония, магния, натрия и калия. Эти соединения часто используются в качестве удобрений — источников соответствующих катионов. Сульфат аммония используют в качестве азотного удобрения, так как NH_4^+ легко отделяется от сульфатного аниона и усваивается растениями в качестве источника азота. Сульфат магния оказывает существенное влияние на прорастание пыльцевых зерен. Сульфат кальция ингибирует выделение метана из почв затопляемого поля (важно при возделывании риса).

При излишнем орошении почв, строительстве каналов и водохранилищ наблюдается антропогенное засоление почв, химически проявляющееся в увеличении содержания в почвах и почвенных растворах легкорастворимых солей, в том числе сульфатов. Повышенная концентрация тех или иных сульфатных соединений в почве может оказаться опасной.

В соответствии с ГН 2.1.7.2041–06 ПДК сульфатов в почве составляет 160 мг/кг.

Цель работы: практическое ознакомление с методикой косвенного комплексонометрического определения содержания сульфатов в почве.

Объект анализа: почвенно-сухой образец.

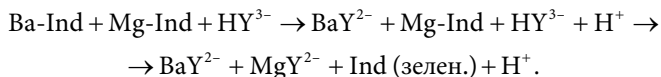
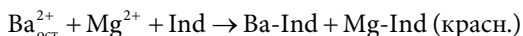
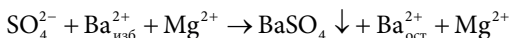
Реактивы и оборудование:

- кислота соляная, HCl раствор (разб. 1 : 1);
- бария хлорид BaCl_2 , раствор 5%-й и концентрации 0,02 моль/дм³;
- магния хлорид MgCl_2 , раствор концентрации 0,02 моль/дм³;
- смесь сухая индикаторная (эриохром черный Т и метиловый красный);
- бумага индикаторная «конго-рот»;
- ЭДТА (Трилон Б), раствор концентрации $\approx 0,05$ моль/дм³;
- магния сульфат MgSO_4 , стандартный раствор концентрации 0,025 моль/дм³;
- раствор буферный аммиачно-хлоридный ($\text{pH} \approx 10$);
- аммиак NH_3 , раствор водный (разб. 1 : 1);
- натрия сульфид Na_2S , раствор 1%-й;
- гидроксиламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ по ГОСТ 5456–79;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- плитка электрическая;
- встряхиватель;
- колбы конические вместимостью 250 см³;
- бюретки вместимостью 50 см³;
- воронки стеклянные большие;
- фильтры беззольные «синяя лента» по ГОСТ 12026–76.

Сущность метода. Комплексонометрический метод, являющийся *косвенным* методом определения сульфат-ионов (так как они

напрямую не взаимодействуют с ЭДТА), основан на образовании труднорастворимого сульфата бария и устойчивых комплексных соединений ионов металлов с ЭДТА.

Из водной почвенной вытяжки сульфат-ионы осаждают раствором хлорида бария, взятого в избытке и содержащего небольшое количество ионов магния. Избыток ионов бария оттитровывают раствором ЭДТА с индикатором на магний — смесью эхс Т + мет. красн. Устойчивость комплекса индикатора с магнием на 5 порядков выше, чем с барием, поэтому сначала ЭДТА вытесняет барий из комплекса Ba-Ind, после этого происходит разрушение комплекса Mg-Ind в результате образования комплексоновата магния. Раствор приобретает зеленую окраску, характерную для свободной индикаторной смеси. Схема определения:



Комплексонометрическому определению сульфат-ионов в почвенной вытяжке мешают ионы кальция и магния, также присутствующие в почве. Устойчивость комплексоноватов кальция и магния выше, чем устойчивость комплексоновата бария. Поэтому при анализе водных вытяжек количество сульфат-ионов находят по разности титрования двух проб. В одной пробе раствором ЭДТА титруют сумму кальция и магния, в другой — избыток бария (после осаждения сульфатов) вместе с кальцием и магнием.

Ход выполнения работы

1. Приготовление водной почвенной вытяжки

Для анализа используют фильтрат вытяжки, приготовленной по ГОСТ 26423–85. Пробу почвы массой $30 \pm 0,1$ г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают цилиндром 150 см³ дистиллированной воды (соотношение почвы и воды 1 : 5). Почву с водой перемешивают в течение 15 мин. на встряхивателе

и оставляют на 5 мин. для отстаивания. Фильтруют суспензию через складчатый фильтр «синяя лента».

2. Приготовление и стандартизация титранта

Готовят около 400 см³ раствора ЭДТА примерной концентрации 0,01 моль/дм³ из исходного раствора ЭДТА концентрации 0,05 моль/дм³. Стандартизацию титранта проводят путем титрования стандартного раствора MgSO₄ концентрации 0,025 моль/дм³, приготовленного из фиксала.

Титрование прямое: $\text{Mg}^{2+} + \text{HY}^{3-} \rightarrow \text{MgY}^{2-} + \text{H}^+$.

В конические колбы для титрования вносят: 5 см³ раствора MgSO₄, 10 см³ аммиачного буфера (pH ≈ 10), примерно 30 см³ дистиллированной воды, индикаторную смесь (эхч Т + мет. красн.). Титруют до перехода окраски: красная → зеленая. Результаты заносят в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Результаты стандартизации титранта ЭДТА

№ п/п	$V(\text{MgSO}_4)$, см ³	$V(\text{ЭДТА})$, см ³	$C(\text{ЭДТА})$, моль/дм ³
1	5		
2			
$C_{\text{ср}}(\text{ЭДТА})$, моль/дм ³			

Концентрацию ЭДТА рассчитывают по формуле

$$C_{\text{ЭДТА}} = \frac{C_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{ЭДТА}}}.$$

3. Определение объема ЭДТА (V₃), затраченного на титрование суммы Ca и Mg

В конические колбы для титрования пипеткой вносят 25 см³ водной вытяжки, цилиндром 10 см³ аммиачного буфера (pH ≈ 10), 10 см³ дистиллированной воды, индикаторную смесь (эхч Т + мет. красн.). Титруют раствором ЭДТА до перехода окраски: красная → зеленая. Результаты заносят в табл. 2.13. Титрование прямое по схеме

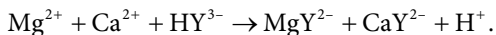


Таблица 2.13

**Результаты титрования суммы Са и Mg
(определение объема ЭДТА — V_3)**

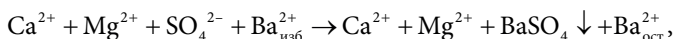
№ п/п	$V_{\text{выт}}, \text{см}^3$	$V(\text{ЭДТА}), \text{см}^3$	$V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) = V_3, \text{см}^3$
1	25		
2			
3			

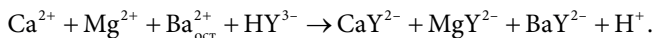
4. Определение объема ЭДТА (V_2), затраченного на титрование суммы $\text{Ba}_{\text{ост}}$, Са и Mg

В термостойкие конические колбы для титрования пипеткой вносят 25 см^3 водной почвенной вытяжки, опускают кусочек индикаторной бумаги «конго-рот» и по каплям добавляют раствор HCl (разб. 1 : 1) до сине-фиолетовой окраски бумаги ($\text{pH} = 2,0$). Соляная кислота исключает образование труднорастворимых карбонатов бария и способствует образованию более крупнокристаллического осадка.

Содержимое колбы кипятят 2–3 мин., чтобы предотвратить осаждение CaCO_3 и BaCO_3 , а затем в горячий раствор пипеткой приливают 25 см^3 раствора, содержащего 15 и 10 см^3 растворов BaCl_2 и MgCl_2 концентрации $0,02 \text{ моль/дм}^3$ соответственно. Осаждение сульфата бария проводят медленно, тщательно перемешивая содержимое колбы круговыми движениями.

Осадок в растворе оставляют на 10 мин. для созревания. Затем, не отфильтровывая осадка, раствор в колбе нейтрализуют раствором аммиака (разб. 1 : 1) до перехода окраски индикаторной бумаги из синей в красную ($\text{pH} = 5,2$). В колбу добавляют 2–3 капли 1%-го раствора Na_2S на кончике шпателя (для маскирования ионов тяжелых металлов), несколько крупинок гидроксиламина солянокислого (для маскирования ионов марганца), 10 см^3 аммиачного буферного раствора ($\text{pH} \approx 10$) и индикаторную смесь (эхч Т + мет. красн.). Схема взаимодействия при титровании (по остатку) раствором ЭДТА до зеленой окраски раствора:





Результаты титрования заносят в табл. 2.14.

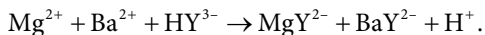
Таблица 2.14

Результаты титрования суммы $\text{Ba}_{\text{ост}}$, Ca и Mg
(определение объема ЭДТА — V_2)

№ п/п	$V_{\text{выт}}, \text{см}^3$	$V(\text{ЭДТА}), \text{см}^3$	$V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) = V_2, \text{см}^3$
1	25		
2			
3			

5. *Определение объема ЭДТА (V_1), затраченного на титрование суммы Ba и Mg, добавленных при осаждении сульфат-ионов в почвенной вытяжке (по п. 2)*

В колбу для титрования вносят пипеткой 25 см^3 смеси растворов BaCl_2 и MgCl_2 концентрации 0,02 моль/ дм^3 (15 и 10 см^3 соответственно), добавляют 10 см^3 аммиачного буферного раствора ($\text{pH} \approx 10$) и индикаторную смесь (эхч Т + мет. красн.). Схема взаимодействия при титровании (прямом) раствором ЭДТА до зеленой окраски раствора:



Результаты титрования заносят в табл. 2.15

Таблица 2.15

Результаты титрования суммы Ba и Mg
(определение объема ЭДТА — V_1)

№ п/п	$V_{\text{смеси}}, \text{см}^3$	$V(\text{ЭДТА}), \text{см}^3$	$V_{\text{ср}}(\text{ЭДТА}) = V_1, \text{см}^3$
1	25		
2			
3			

Вывод формулы для расчета содержания сульфат-ионов, ммоль/100 г почвы (заряды ионов опущены для простоты):

При титровании по остатку: $(CV)_{SO_4} = (CV)_{Ba} - (CV)_Y$.

$(CV)_{Ba} = (CV_1)_Y$ — титрование по п. 3.

$(CV)_Y = (CV_2)_Y - (CV_3)_Y$ — титрование $Ba_{ост}$.

При подстановке получаем: $(CV)_{SO_4} = C_Y \cdot (V_{1Y} - V_{2Y} + V_{3Y})$.

$$C_{SO_4} \text{ (ммоль/100 г)} = C_Y \cdot (V_{1Y} - V_{2Y} + V_{3Y}) \cdot V_{экстр} \cdot \frac{100}{V_{пип} \cdot m_{нав}},$$

где C_Y — средняя концентрация раствора ЭДТА, моль/дм³; V_{1Y} — средний объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование взятого для осаждения ионов SO_4^{2-} смеси растворов $BaCl_2$ и $MgCl_2$, см³; V_{2Y} — средний объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование избытка ионов бария и суммы ионов кальция и магния, см³; V_{3Y} — средний объем раствора ЭДТА, затраченный на титрование суммы ионов кальция и магния, содержащихся в анализируемом объеме вытяжки, см³; $V_{пип}$ — аликвота вытяжки, см³; $V_{экстр}$ — общий объем добавленной к почве воды, см³; множитель 100 учитывает расчет на 100 г почвы.

В *выводе* дают краткое описание хода работы, приводят содержание сульфатов в почве и сравнивают с ПДК(SO_4^{2-}) в почвах.

Лабораторная работа 5

Экстракционно-фотометрическое определение меди в почве

Медь — химический элемент, очень важный для питания растений, применяется в качестве компонента или действующего вещества микроудобрений для обработки семян, внекорневой подкормки и внесения в почву.

Содержание меди в почвах составляет в среднем 15–20 мг/кг. В соответствии с ГН 2.1.7.2041–06 для подвижных форм меди в почве ПДК_{Cu} составляет 3,0 мг/кг, медь относится к элементам II класса опасности. Основными антропогенными источниками поступления меди в окружающую среду являются предприятия цветной

металлургии, транспорт, медьсодержащие удобрения, пестициды и отходы, процессы сварки, гальванизации, сжигание углеродных топлив. В качестве удобрения в зависимости от культуры, почвы и климата в почву вносится меди от 30 до 280 кг на гектар.

Природные медные минералы в почвах встречаются в основном в виде сульфатов, карбонатов, фосфатов, оксидов и гидроксидов. Поскольку медь сравнительно малоподвижна в почве, почти вся добавленная в почву медь остается в верхних слоях. Растворимые формы меди в почвенных растворах существуют преимущественно в виде органических комплексов. Растворимость медных соединений выше в кислых условиях и ниже в восстановительной среде. Медь образует малое количество форм, способных к поглощению растениями, обычно это составляет менее 5 % от общего содержания меди в почве. Поглощение меди растением тем выше, чем больше концентрация ее растворимых соединений в растворе, омывающем корни растений.

Длительное применение медьсодержащих удобрений или пестицидов может привести к снижению содержания других полезных микроэлементов в растениях, хлорозу, задержке роста побегов, ненормальному развитию корневой системы, увяданию и гибели некоторых сельскохозяйственных культур. Токсичность почв с большим содержанием меди долго не снижается.

Симптомы медной токсичности обычно проявляются, когда концентрация Cu в тканях растений превышает 20–30 мг/кг сухого материала. Глубокая вспашка таких почв может понизить токсичность там, где в подпочвенном слое имеются свободный CaCO_3 или высокомолекулярные органические вещества. В остальных случаях наиболее эффективно полное снятие верхнего почвенного слоя и замена его новым.

Цель работы: ознакомиться с методикой экстракционно-фотометрического определения меди в почве (с диэтилдитиокарбамина-том свинца — ДДК-Рb).

Объект анализа: воздушно-почвенный образец.

Реактивы и оборудование:

— меди сульфат CuSO_4 , стандартные растворы с содержанием меди 1,0 мг/см³ (р-р А) и 1,0 мкг/см³ (р-р Б), последний готовят

из р-ра А разбавлением дистиллированной водой в день употребления;

— свинца диэтилдитиокарбаминат ДДК-Рб, раствор в четыреххлористом углероде CCl_4 : 0,332 г ДДК натрия 3-водного (по ГОСТ 8864–71) помещают в делительную воронку вместимостью 1 дм³ и приливают 500 см³ CCl_4 (по ГОСТ 20288–74), прибавляют 0,2430 г нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (по ГОСТ 4236–77), растворенного в 50 см³ дистиллированной воды, и встряхивают в течение 5 мин. После разделения фаз нижний слой CCl_4 с растворенным в нем ДДК-Рб фильтруют в темную склянку; раствор хранят в холодильнике;

— раствор буферный ацетатно-аммонийный с pH = 4,8;

— аммоний лимоннокислый трехзамещенный $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, раствор 5%-й;

— аммиак, раствор водный (разб. 1 : 2);

— кислота соляная, раствор концентрации 1,0 моль/дм³;

— индикатор фенолфталеин, раствор спиртовый 0,1%-й;

— фотоколориметр;

— весы аналитические;

— ступка фарфоровая с пестиком;

— сито с диаметром отверстий 0,25–0,50 мм;

— колбы конические вместимостью 250 см³;

— цилиндры мерные вместимостью 100 см³;

— фильтры беззольные «синяя лента» по ГОСТ 12026–76;

— бумага универсальная индикаторная;

— воронки лабораторные стеклянные;

— воронки делительные вместимостью 100, 200 см³ и 1 дм³;

— стаканы вместимостью 100 и 200 см³;

— пипетки вместимостью 5 см³;

— бюретки вместимостью 25 см³.

Сущность метода. Определение меди в почве фотометрическим методом основано на образовании окрашенного растворимого в органических растворителях комплекса иона Cu^{2+} с ДДК-Рб.

Ход выполнения работы

1. Исключение мешающего влияния

ДДК-Рб образует окрашенные комплексы не только с медью, но и с рядом других элементов, поэтому, чтобы определение было

селективным, необходимо строгое соблюдение pH. Реакция проходит в щелочной среде, при которой возможно образование гидроксидов ряда металлов, с которыми может осаждаться медь. Поэтому используют раствор ДДК-Рb в CCl_4 , образовавшийся комплекс меди растворяют в хлороформе или четыреххлористом углероде, в присутствии анионов лимонной кислоты гидроксиды железа, цинка, марганца и другие остаются в водной фазе.

2. Приготовление почвенной вытяжки

Для определения подвижных соединений меди в карбонатных и некарбонатных почвах используют ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH = 4,8. Для извлечения доступных (кислоторастворимых) форм меди из некарбонатных, дерново-подзолистых почв применяют растворы HCl или HNO_3 концентрации 1,0 моль/дм³. Соотношение между почвой и раствором 1 : 10, время экстракции 1 ч при взбалтывании на ротаторе (или настаивание в течение суток). Полученную суспензию фильтруют через бумажный складчатый фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Если исследуемая вытяжка исходно сильно окрашена (торфяные или другие почвы с высоким содержанием органических веществ), то в ней предварительно разрушают органическое вещество. Для этого 20–50 см³ исследуемой почвенной вытяжки помещают в стакан из термостойкого стекла, добавляют 2 см³ азотной кислоты (разб. 1 : 1) и 2 см³ концентрированной перекиси водорода. Содержимое упаривают на водяной бане до получения влажных солей. Обработку остатка повторяют до тех пор, пока окраска не станет светло-желтой. Полученный остаток растворяют при нагревании в 10 см³ разбавленной соляной кислоты, раствор переносят в делительную воронку.

3. Построение градуировочного графика

Готовят серию стандартных растворов с содержанием меди в пределах от 0 до 20 мкг. Для этого в делительные воронки наливают из бюретки 0; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0; 14,0; 18,0 и 20,0 см³ р-ра Б с содержанием меди 1,0 мкг/см³, добавляют дистиллированную воду до 20 см³. Приливают 5 см³ 5%-го раствора лимоннокислого аммония и по фенолфталеину нейтрализуют разбавленным аммиаком до розовой окраски (по каплям). Затем в воронку из бюретки приливают 15 см³ раствора ДДК-Рb в CCl_4 и энергично встряхи-

вают в течение ровно 2 мин. После разделения фаз нижний слой CCl_4 , окрашенный в коричневый цвет комплексом меди с ДДК, отфильтровывают через складчатый фильтр непосредственно в фотометрическую кювету с толщиной слоя 1 или 2 см. Сразу же (CCl_4 летуч!) определяют оптическую плотность при $\lambda = 436$ нм (синий светофильтр) относительно чистого CCl_4 . Результаты заносят в табл. 2.16. Строят градуировочный график в координатах $A — m_{\text{Cu}}$, мкг в $15 \text{ см}^3 \text{ CCl}_4$.

Таблица 2.16

**Результаты фотометрирования градуировочных растворов
меди и почвенной вытяжки**

№ п/п	V р-ра Б, см^3	m Cu, мкг/ $15 \text{ см}^3 \text{ CCl}_4$	A		
1	2,0	2			
2	5,0	5			
3	8,0	8			
4	10,0	10			
5	14,0	14			
6	18,0	18			
7	20,0	20			
8	Почвенная вытяжка				

4. Определение меди в почвенной вытяжке

В делительную воронку помещают 10–20 см^3 вытяжки, приливают 5 см^3 5%-го раствора лимоннокислого аммония и по фенолфталеину нейтрализуют разбавленным аммиаком до розовой окраски (по каплям). Если экстракт окрашен, используют универсальную индикаторную бумагу. Затем в воронку из бюретки приливают 15 см^3 раствора ДДК-Pb в CCl_4 и энергично встряхивают в течение 2 мин. После разделения фаз отфильтровывают нижний слой CCl_4 через бумажный складчатый фильтр в кювету фотоколориметра и определяют оптическую плотность при $\lambda = 436$ нм относительно чистого CCl_4 .

По среднему значению A исследуемого образца и градуировочному графику определяют содержание меди ($m_{\text{граф}}$, мкг) в растворе. Содержание меди в почве (C_{Cu} , мг/кг) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{граф}} \cdot V_{\text{выт}}}{m_{\text{нав}} \cdot V_{\text{пип}}},$$

где $V_{\text{выт}}$ — исходный объем вытяжки, см³; $V_{\text{пип}}$ — объем вытяжки, взятый для определения, см³.

По результатам анализа проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде: $C = C_{\text{ср}} \pm \Delta$, мг/кг, с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %.

В *выводе* кратко описывают ход работы, представляют результат определения меди в почве, сравнивают с ПДК_{Cu} и делают заключение о загрязнении почвы медью.

Лабораторная работа 6

Экстракционно-фотометрическое определение кадмия в почве

Загрязнение почвы кадмием — одно из наиболее опасных экологических явлений. Кадмий, а также его соединения относятся к канцерогенным веществам, в организме человека они могут вызывать нарушение белкового обмена, вывод кальция из костей, вызывая остеопороз, поражение нервной системы, развитие рака и пр. Этот элемент может накапливаться в почках и печени, а выводится из организма он очень медленно (десятилетиями). В организм человека кадмий может попадать из воздуха промышленных (особенно металлургических и нефтеперерабатывающих) предприятий, с сигаретным дымом или через пищу (овощи, злаки и картофель, выращенные на почве с большим содержанием кадмия).

В почвы кадмий поступает в составе отходов, образующихся при добыче и переработке цинковых, свинцово-цинковых, медно-цинковых руд, производстве красок и электротехнической про-

дукции; в виде примесей оксидов, сульфидов и иных галогенидов, содержащихся в выхлопных газах автомобилей. Кадмий относится к редким рассеянными элементам, он содержится в минералах с большим содержанием цинка. Содержание кадмия в почвах невелико: в черноземе составляет 10^{-5} %, период его полувыведения из почвы очень большой (≈ 100 лет). Наибольшее содержание этого металла характерно для верхнего пахотного слоя почв.

Подвижность, биологическая доступность и степень опасности кадмия в почве определяются в основном формой его нахождения. Различают подвижную (наиболее доступную для поглощения корнями растений), фиксированную (кислоторастворимую, более труднодоступную) и прочнофиксированную (недоступную для корневой системы растений) формы. Определить подвижность Cd в почвах можно по показателю кислотности среды в почве или окислительно-восстановительному потенциалу. Для снижения подвижности Cd используют повышение pH почвы путем известкования. При pH выше 7,5 сорбированный почвой Cd перестает быть легкоподвижным.

В соответствии с ГН 2.1.7.2041–06 кадмия в почве не должно быть вообще, этот элемент относится к I классу опасности.

Цель работы: ознакомиться с методикой экстракционно-фотометрического определения кадмия в почве (с дитизоном).

Объект анализа: воздушно-почвенный образец.

Реактивы, оборудование:

- кислота соляная, раствор концентрации 1,0 моль/дм³;
- раствор буферный ацетатно-аммонийный с pH = 4,8;
- кадмия нитрат Cd(NO₃)₂, стандартные растворы концентраций 1000 мкг/см³ (основной раствор), 100 мкг/см³ (р-р А, готовят из основного путем разбавления 1%-м раствором HNO₃) и 1 мкг/см³ (р-р Б, готовят из р-ра А разбавлением дистиллированной водой в день проведения анализа);

- дитизон C₆H₅-(NH)₂-S-N=N-C₆H₅, основной раствор в CCl₄ с массовой долей 0,05 %: 50 мг дитизона (по ГОСТ 10165–79) помещают в делительную воронку вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ четыреххлористого углерода CCl₄ (по ГОСТ 20288–74) и растворяют энергичным встряхиванием, затем приливают 100 см³

0,1%-го раствора аммиака и встряхивают 2–3 мин. Дитизон переходит в неорганическую фазу, окрашивая аммиачный раствор в оранжевый цвет. После разделения фаз удаляют органический слой, а аммиачный раствор дитизона промывают несколько раз небольшими порциями (по 5–10 см³) чистым CCl₄ до возникновения зеленой окраски. К полученному аммиачному раствору дитизона приливают 2,5 см³ разбавленного раствора серной кислоты (разб. 1 : 5), встряхивают и добавляют 100 см³ чистого CCl₄, снова встряхивают. Органическую фазу сливают в чистую делительную воронку и промывают несколько раз дистиллированной водой до нейтральной реакции среды водного слоя по индикаторной бумаге. Раствор дитизона фильтруют в темную склянку и хранят в холодильнике;

— дитизон, рабочий раствор 0,002%-й, готовят из основного раствора дитизона путем разбавления в CCl₄ в день проведения анализа;

— калий-натрий виннокислый KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O (Сегнетова соль), 20%-й раствор: 100 г соли (по ГОСТ 5845–79) помещают в мерную колбу на 500 см³, растворяют в дистиллированной воде, доводят до метки. Полученный раствор очищают 0,02%-м раствором дитизона в CCl₄ до тех пор, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде;

— гидроксиламин солянокислый NH₂OH · HCl, раствор водный 20%-й, полученный раствор очищают 0,02%-м раствором дитизона в CCl₄ до тех пор, пока окраска органической фазы не перестанет изменяться. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде;

— диметилглиоксим C₄H₈N₂O₂, раствор спиртовой 1%-й;

— аммиак NH₃, раствор водный 10%-й;

— кислота соляная HCl, растворы 10%-й и концентрации 1,0 моль/дм³;

— кислота серная H₂SO₄, раствор (разб. 1 : 5);

— натрия гидроксид, раствор 40%-й;

— фотоколориметр;

— весы аналитические;

— ступка фарфоровая с пестиком;

— сито с диаметром отверстий 0,25–0,50 мм;

— колбы конические вместимостью 250 см³;

- цилиндры мерные вместимостью 100 см³;
- фильтры беззольные «синяя лента» по ГОСТ 12026–76;
- бумага индикаторная универсальная;
- воронки лабораторные стеклянные;
- воронки делительные вместимостью 100 или 200 см³;
- стаканы вместимостью 100 или 200 см³;
- колбы мерные вместимостью 25 см³;
- пипетки вместимостью 1, 5, 10 см³;
- бюретки вместимостью 25 см³.

Сущность метода. Метод основан на извлечении соединений кадмия из почвы (переведении их в раствор), получении в сильно щелочной среде окрашенного в красный цвет комплекса кадмия с дитизоном, экстракции его четыреххлористым углеродом и измерении оптической плотности экстракта.

Ход выполнения работы

1. Устранение мешающего влияния

Катионы мешающих элементов удаляют предварительной экстракцией дитизоном в кислой среде. На результаты определения кадмия оказывает влияние цинк при его содержании в анализируемом растворе, в 500 и более раз превышающем концентрацию кадмия. Осаждение легко гидролизующихся в щелочной среде ионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+}) предотвращают добавлением тартрата калия $\text{K}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Введение в раствор гидроксилamina позволяет защитить раствор дитизона от действия окислителей.

2. Приготовление почвенной вытяжки

(См. описание в лабораторной работе 5 данного практикума — п. 2, с. 51.)

3. Построение градуировочного графика

Готовят серию стандартных растворов с концентрацией в интервале 0–25 мкг кадмия в 25 см³ раствора. Для этого в делительные воронки помещают с помощью бюретки 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см³ стандартного р-ра Б с концентрацией кадмия 1,0 мкг/см³. Уравнивают растворы до объема 50 см³ дистиллированной водой, добавляют по 10 см³ 20%-го раствора Сегнетовой соли, 0,5 см³ 1%-го диметилглиоксима и нейтрализуют аммиаком до нейтральной реакции среды по индикаторной бумаге. Затем приливают по 1 см³

20%-го раствора гидроксиламина и 10 см³ 40%-го раствора гидроксида натрия. После каждого добавленного реагента содержимое делительной воронки тщательно перемешивают. Затем приливают 5 см³ раствора дитизона и энергично встряхивают. После разделения фаз нижний слой органического экстракта переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Экстракцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза не перестанет приобретать окраску. Экстракты объединяют и доливают до метки чистым CCl₄. Содержание кадмия в экстрактах составляет: 0; 5; 10; 15; 20 и 25 мкг. Оптическую плотность растворов измеряют при $\lambda = 520$ нм (зеленый светофильтр) относительно чистого CCl₄, длина кюветы $\ell = 1$ см. Результаты заносят в табл. 2.17.

Таблица 2.17

Результаты фотометрирования градуировочных растворов кадмия и почвенной вытяжки

№ п/п	V р-ра Б, см ³	mCd, мкг в 25 см ³ CCl ₄	A		
1	5,0	5			
2	10,0	10			
3	15,0	15			
4	20,0	20			
5	25,0	25			
6	Почвенная вытяжка				

Строят градуировочный график в координатах A — m_{Cd} , мкг/25 см³ CCl₄.

4. Определение кадмия в почвенной вытяжке

В делительную воронку вместимостью 150 см³ помещают аликвоту анализируемого раствора (50–100 см³), подкисляют 10%-й соляной кислотой до pH = 2,0 по универсальной индикаторной бумаге, приливают 5 см³ 0,002%-го раствора дитизона в CCl₄ и интенсивно встряхивают. После разделения фаз органический слой отбрасывают. Экстракцию повторяют до тех пор, пока окраска последней порции дитизона не перестанет изменяться (будет оставаться зеленой). Таким образом, мешающие металлы, образующие

комплексы с дитизоном в кислой среде, будут удалены, а кадмий останется в водной фазе. Водную фазу отделяют, добавляют 10 см³ 20%-го раствора Сегнетовой соли, 0,5 см³ 1%-го спиртового раствора диметилглиоксима, по каплям добавляют 10%-й раствор аммиака до нейтральной реакции по индикаторной бумаге и тщательно перемешивают. Затем добавляют 1 см³ 20%-го раствора гидроксилamina и 40%-го раствора гидроксида натрия в таком количестве, чтобы его концентрация в анализируемом растворе составляла около 5–10 % (при аликвоте 50 см³ добавляют 10–12 см³ 40%-го раствора NaOH, при аликвоте 100 см³ — 20 см³). После каждого добавленного реагента содержимое делительной воронки тщательно перемешивают. Затем приливают из бюретки 5 см³ 0,002%-го раствора дитизона и энергично встряхивают. После разделения фаз нижний слой органического экстракта переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Экстракцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза перестанет приобретать окраску. Экстракты объединяют и доливают до метки чистым CCl₄. Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 520$ нм относительно чистого CCl₄, длина кюветы $\ell = 1$ см.

5. Обработка результатов

Содержание кадмия в почве (C_{Cd} , мг/кг) рассчитывают по формуле

$$C_{Cd} = \frac{m_{\text{граф}} \cdot V_{\text{выт}}}{m_{\text{нав}} \cdot V_{\text{пип}}},$$

где $V_{\text{выт}}$ — объем исходной вытяжки, см³; $V_{\text{пип}}$ — объем вытяжки, взятый для анализа, см³.

По результатам анализа проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде: $C = C_{\text{ср}} \pm \Delta$, мг/кг, с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %.

В *выводе* кратко описывают ход работы, представляют результат определения кадмия в почве, сравнивают с ПДК_{Cd} и делают заключение о загрязнении почвы кадмием.

Лабораторная работа 7

Определение содержания аскорбиновой кислоты в хвое

Аскорбиновая кислота (витамин С) (рис. 2.5) — природный антиоксидант, широко распространенный в природе, особенно много его в зеленых частях растений, овощах и некоторых плодах (шиповник, черная смородина, цитрусовые, грецкий орех и др.).

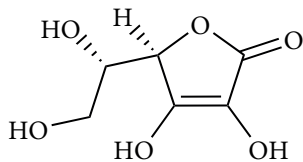


Рис. 2.5. Структурная формула аскорбиновой кислоты

Однако это один из самых нестойких витаминов. Особенно чувствителен он к кислороду воздуха. Аскорбиновая кислота лучше сохраняется в кислой среде, щелочная среда снижает ее стойкость. Окисляющее действие на аскорбиновую кислоту в организме оказывают ферменты. В растительных тканях есть вещества, стабилизирующие аскорбиновую кислоту. Это в основном фосфорные соли, соляная, уксусная, сернистая кислоты, сахара.

Хвоя сосны или ели является богатейшим источником аскорбиновой кислоты, в ней более чем в 5 раз больше аскорбиновой кислоты, чем в лимоне и апельсине. Накопление аскорбиновой кислоты повышается в зимние и весенние месяцы, а летом наблюдается минимальное значение. Это связано с тем, что аскорбиновая кислота повышает устойчивость растений к низким температурам и является одним из факторов адаптации растений к воздействию пониженных температур.

Кроме этого, по количественному содержанию аскорбиновой кислоты в хвое можно судить об экологической обстановке в районе произрастания растения. Содержание аскорбиновой кислоты в хвое экологически благополучных районов обычно составляет 500–600 мг %. На снижение этого показателя влияет близость автомобильных дорог и предприятий теплоэнергетики, выбрасывающих в атмосферу диоксид серы, оксиды азота и углерода.

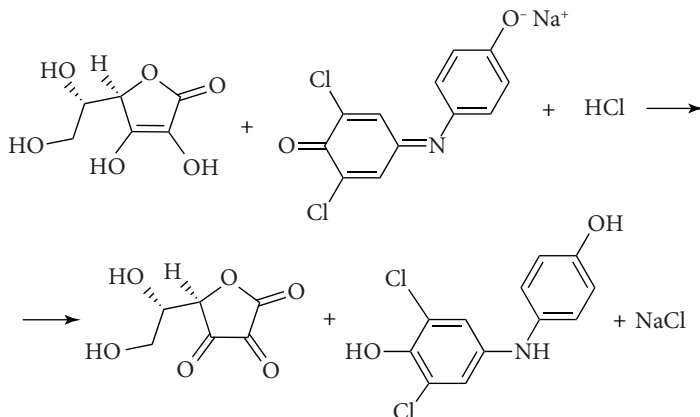
Цель работы: практическое ознакомление с методикой определения содержания аскорбиновой кислоты в хвое сосны методом титриметрии (с краской Тильманса).

Объект анализа: хвоя сосны второго года жизни.

Реактивы и оборудование:

- индикатор 2,6-дихлорфенолиндофенол, раствор (краска Тильманса);
- калия йодат KIO_3 , раствор концентрации $C_{1/2} = 0,001$ моль/дм³;
- калий йодистый KI , кристаллический по ГОСТ 4232-74;
- кислота соляная HCl , раствор 1%-й;
- кислота щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, раствор 2%-й;
- крахмал, раствор 1%-й;
- цилиндры, мензурки, колбы по ГОСТ 1770-74;
- бюретки, пипетки по ГОСТ 20292-74Е;
- ступка с пестиком;
- песок кварцевый.

Сущность метода. Определение витамина С основано на его сильной способности к окислению. При определении используют окислительно-восстановительную реакцию между аскорбиновой кислотой и краской Тильманса в кислой среде. Раствор индикатора в нейтральной среде окрашен в синий цвет. Пока в растворе есть аскорбиновая кислота, данный реактив восстанавливается ею и при этом обесцвечивается. После окисления им всей аскорбиновой кислоты избыток реактива окрашивает раствор в кислой среде в слабо-розовый цвет. При появлении окраски титрование прекращают и замечают количество раствора 2,6-ДХФИФ, затраченного на титрование по схеме:



Соляная кислота извлекает из растительной ткани как свободную, так и связанную аскорбиновую кислоту. Щавелевая кислота улучшает стойкость аскорбиновой кислоты в экстракте, что позволяет отложить проведение анализа на несколько часов.

Ход работы

1. Стандартизация краски Тильманса

В 50 см³ 2%-го раствора соляной кислоты вносят несколько кристалликов аскорбиновой кислоты. Аликвоту 5 см³ полученного раствора титруют краской Тильманса. Титрование проводят до появления розовой окраски.

Параллельно вторую аликвоту 5 см³ титруют раствором КIO₃ с C_{1/2} = 0,001 моль/дм³, предварительно добавив в колбу 4–5 капель 1%-го раствора крахмала и несколько кристаллов KI.

Титруют до появления синего окрашивания. Результаты заносят в табл. 2.18.

Таблица 2.18

Результаты стандартизации краски Тильманса

№ п/п	V _{кр.Т} , см ³	V(KIO ₃), см ³	T _{кр. Т/АскК} , мг/см ³
1			
2			
T _{ср} (кр.Т/АскК), мг/см ³			

Исходя из того, что 1 см³ раствора йодата калия с C_{1/2} = 0,001 моль/дм³ эквивалентен 0,088 мг аскорбиновой кислоты, титр краски Тильманса по аскорбиновой кислоте (T_{кр. Т/АскК}, мг/см³) рассчитывают по формуле

$$T_{\text{кр. Т/АскК}} = \frac{C_{1/2 \text{ КIO}_3} \cdot V_{\text{КIO}_3} \cdot M_{1/2 \text{ АскК}}}{V_{\text{кр. Т}}} = \frac{0,088 \cdot V_{\text{КIO}_3}}{V_{\text{кр. Т}}}.$$

2. Определение содержания аскорбиновой кислоты в хвое сосны

Отбирают 2 навески хвои (m ≈ 0,5 г), измельчают в ступке, добавив кварцевый песок и порциями 20 см³ 1%-го раствора соляной кислоты. Полученную гомогенную массу количественно переносят

в цилиндр и доводят объем до 100 см³ 2%-ым раствором щавелевой кислоты. Содержимое цилиндра перемешивают и отстаивают.

Аликвоты кислотной вытяжки хвои 25 см³ титруют раствором краски Тильманса до появления устойчивой розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин., заполняют табл. 2.19.

Таблица 2.19

Результаты титрования вытяжки хвои

№ п/п	$V_{\text{кр.Т}}, \text{см}^3$	$V_0, \text{см}^3$	$\omega_{\text{АскК}}, \text{мг \%}$
1			
2			
3			

Параллельно проводят контрольный опыт. В мерную колбу на 100 см³ наливают 20 см³ смеси соляной и щавелевой кислот и доводят до метки дистиллированной водой. Затем аликвоту 10 см³ исследуемого раствора титруют краской Тильманса до появления слабо-розового окрашивания, в табл. 2.19 записывают объем краски Тильманса, затраченный на титрование в контрольном опыте V_0 .

Содержание аскорбиновой кислоты в исследуемой хвое (мг %) рассчитывают по формуле

$$\omega = \frac{(V_{\text{кр.Т}} - V_0) \cdot T_{\text{кр.Т/АК}} \cdot V_{\text{экстр}}}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{нав}}} \cdot 100 \%,$$

где $V_{\text{кр.Т}}$ — объем краски Тильманса, пошедший на титрование, см³; $T_{\text{кр.Т/АК}}$ — титр краски Тильманса по аскорбиновой кислоте, мг/см³; $V_{\text{экстр}}$ и $V_{\text{ал}}$ — объемы экстрагирующего раствора для получения вытяжки хвои и аликвоты, взятой для анализа соответственно, см³; $m_{\text{нав}}$ — масса навески хвои, г.

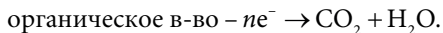
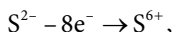
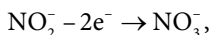
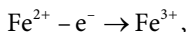
По результатам анализа проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде: $\omega = \omega_{\text{ср}} \pm \Delta$, мг %, с указанием относительного стандартного отклонения S_p %.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы и представляют результаты определения содержания аскорбиновой кислоты в хвое, рассчитанные при титровании краской Тильманса.

Лабораторная работа 8

Определение окисляемости воды по методу Кубеля

Окисляемость природных вод зависит от общей биологической продуктивности водоемов, степени их загрязнения органическими веществами и соединениями биогенных элементов. Так, в воде способны окисляться следующие компоненты:



Так как в процессе окисления участвуют электроны, то используемые окислители эквивалентны кислороду (универсальному окислителю). Окисляемость компонентов вод выражается в *кислородном эквиваленте* (мг О/дм³) и соответствует количеству кислорода, необходимого для окисления компонентов вод (в основном органической составляющей, а также Fe²⁺, S²⁻ и других неорганических соединений, окисляющихся при определении). Общая окисляемость (Ок_{общ}) — это кислородный эквивалент всех органических (Ок_{орг}) и неорганических (Ок_{неорг}) веществ (за исключением хлорид-ионов), окисляющихся в условиях проведения определения. «Окисляемость с поправкой» (Ок_{орг}) — это кислородный эквивалент только органических окисляющихся веществ.

$$\text{Ок}_{\text{орг}} = \text{Ок}_{\text{общ}} - \text{Ок}_{\text{неорг}},$$

где $\text{Ок}_{\text{неорг}} = \sum (C_i k_i)$, C_i — концентрация i -го неорганического компонента в воде, мг/дм³; k_i — коэффициент пересчета концентрации из размерности мг/дм³ в мг О/дм³ для i -го компонента (табл. 2.20).

Таблица 2.20

**Коэффициенты пересчета концентраций
окисляющихся компонентов вод из мг/дм³ в мг О/дм³**

Компонент	1 мг/дм ³ Fe ²⁺	1 мг/дм ³ NO ₂ ⁻	1 мг/дм ³ H ₂ S
k_r , мг О/дм ³	0,14	0,35	0,47

Определение окисляемости компонентов вод проводят двумя методами: окислением перманганатом калия (KMnO₄) (метод Кубеля), при этом определяется «перманганатная окисляемость» (П. Ок.) и окислением дихроматом калия (K₂Cr₂O₇), при этом определяется дихроматная окисляемость или химическое потребление кислорода (ХПК).

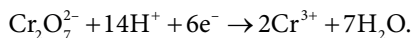
Определение перманганатной окисляемости вод основано на реакциях окисления ионом перманганата MnO₄⁻. Индикатором является сам раствор перманганата калия, который меняет свою окраску в зависимости от валентности марганца: Mn⁷⁺ — розовый, Mn⁴⁺ — бурый, Mn²⁺ — бесцветный. Определение П. Ок. (ГОСТ 23268.12–78) пресных и маломинерализованных вод проводится в кислой среде, а для минеральных вод с высоким содержанием хлорид-иона (более 300 мг/дм³) — в щелочной среде. Так как $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ в кислой среде = +1,51 В и $E^0(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2)$ в щелочной среде = +0,59 В, окислительная активность перманганата в кислой среде значительно выше, чем в щелочной. Но в кислой среде хлориды при их $C > 300$ мг/дм³ окисляются анионом MnO₄⁻ и завышают значение П. Ок. анализируемой воды, а в щелочной среде хлориды не мешают определению.

П. Ок. нельзя рассматривать как меру общего содержания органических веществ, так как многие органические соединения в этом случае окисляются лишь частично. Летучие вещества, испарение которых происходит до добавления перманганата калия, в данном методе не учитываются.

В соответствии с нормами СанПин 2.1.4.1175–02 ПДК для П. Ок. питьевой воды составляет 5,0–7,0 мг О/дм³.

Определение окисляемости вод дихроматным методом (ХПК) основано на реакции окисления, производимой дихромат-ионом

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в кислой среде. Окисляющее действие его обусловлено переходом анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, содержащих шестивалентный хром, в катионы Cr^{3+} по схеме



Окислительный потенциал пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ (+1,36 В) практически равен потенциалу пары $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ (1,36 В) и несколько ниже, чем пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (+1,51 В). Это обстоятельство важно в том отношении, что при титровании дихроматом присутствие в системе хлорид-ионов не влияет на результат. Однако при кипячении дихромат окисляет Cl^- в Cl_2 . Определение окисляемости вод дихроматным методом *не применимо* для минеральных вод с большим содержанием Cl^- и при анализе вод с окисляемостью менее 20 мг О/дм³.

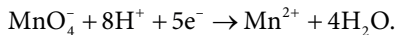
Определение ХПК проводят окислением восстанавливающихся веществ (органических и неорганических) точно известным количеством дихромата в сернокислой среде при кипячении с последующим титрованием избытка дихромата солью Мора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (обратное титрование), в присутствии индикатора N-фенилантралиновой кислоты до появления красно-фиолетовой окраски раствора.

Цель работы: определение П. Ок. воды методом окислительно-восстановительного титрования.

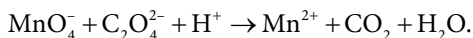
Объект анализа: водопроводная вода.

Сущность метода. П. Ок. пресных вод определяют по Кубелю методом обратного титрования пробы после окисления органических веществ точно известным количеством перманганата калия в сернокислой среде при кипячении пробы в течение 10 мин. с последующим титрованием неизрасходованного KMnO_4 избытком щавелевой кислоты и оттитровыванием ее остатка перманганатом калия.

Перманганат-ион в кислой среде восстанавливается присутствующими в воде восстановителями (органические вещества, соли железа (II), нитраты) по схеме



Избыток перманганата калия, оставшийся после окисления органического вещества, восстанавливают избытком щавелевой кислоты по схеме



Не вступившая в реакцию щавелевая кислота оттитровывается стандартным раствором перманганата калия (по последней схеме). По количеству раствора перманганата калия, пошедшего на титрование, судят о величине перманганатной окисляемости воды.

Реактивы и оборудование:

— кислота щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, раствор концентрации $C_{1/2} = 0,1$ моль/дм³;

— калия перманганат KMnO_4 , раствор концентрации $C_{1/2} = 0,1$ моль/дм³;

— кислота серная H_2SO_4 , раствор (разб. 1 : 2);

— вода дистиллированная;

— плитка электрическая;

— цилиндры, мензурки, колбы по ГОСТ 1770–74;

— бюретки, пипетки по ГОСТ 20292–74Е.

Ход выполнения работы

1. Приготовление и стандартизация титранта KMnO_4

Рабочий раствор KMnO_4 (около 200 см³) примерной концентрации $C_{1/2} = 0,01$ моль/дм³ готовят из раствора KMnO_4 концентрации $C_{1/2} = 0,1$ моль/дм³ путем разбавления дистиллированной водой.

Массу навески (г) для приготовления 100 см³ раствора первичного стандарта оксалата натрия концентрации $C_{1/2} = 0,1$ моль/дм³ рассчитывают по формуле

$$m_{\text{п. ст.}} = C_{1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{п. ст.}} \cdot M_{1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}.$$

Если масса навески, взятая на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0002$ г, отличается от рассчитанной, то пересчитывают фактическую концентрацию первичного стандарта, моль/дм³:

$$C_{1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{m_{\text{п. ст.}}}{V_{\text{п. ст.}} \cdot M_{1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}.$$

Для приготовления раствора оксалата натрия концентрации $C_{1/2} = 0,01$ моль/дм³ берут аликвоту 10 см³ раствора оксалата натрия концентрации $C_{1/2} = 0,1$ моль/дм³ в мерную колбу вместимостью 100 дм³ и разбавляют до риски дистиллированной водой.

Для стандартизации титранта KMnO_4 в коническую колбу для титрования добавляют 10 см³ (цилиндром) раствора H_2SO_4 (разб. 1 : 2), аликвоту 10 см³ (пипеткой) раствора оксалата натрия концентрации $C_{1/2} = 0,01$ моль/дм³ и 20–30 см³ кипящей дистиллированной воды. Горячий раствор титруют раствором KMnO_4 при постоянном перемешивании до появления не исчезающей в течение 30 с бледно-розовой окраски.

Результаты титрования заносят в табл. 2.21.

Таблица 2.21

Результаты стандартизации титранта KMnO_4

№ П/П	$V(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4),$ см^3	$V_1(\text{KMnO}_4),$ см^3	$C_{1/2}(\text{KMnO}_4), \text{моль/дм}^3$
1	10,0		
2			
$C_{1/2 \text{ ср}}(\text{KMnO}_4), \text{моль/дм}^3$			

Точную концентрацию титранта KMnO_4 рассчитывают по формуле

$$C_{1/2 \text{ KMnO}_4} = \frac{C_{1/2 \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}}.$$

2. Определение перманганатной окисляемости воды

Аликвоту пробы 100 см³ помещают в термически стойкую коническую колбу вместимостью 250 см³ со стеклянными шариками на дне, добавляют цилиндром 5 см³ раствора H_2SO_4 (разб. 1 : 2) и из бюретки 10 см³ (избыток) стандартизованного раствора перманганата калия. Содержимое колбы нагревают и кипятят 10 мин. При этом окисляются слабые восстановители, присутствующие в воде.

Затем в колбу добавляют пипеткой 10 см³ (избыток) раствора оксалата натрия концентрации $C_{1/2} = 0,01$ моль/дм³ и тщательно перемешивают до обесцвечивания. Обесцвеченный раствор титруют

раствором KMnO_4 при постоянном перемешивании до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с. Температура титруемого раствора не должна падать ниже 80°C . При этом оттитровывается избыток раствора оксалата натрия.

Объем раствора перманганата калия ($V_2(\text{KMnO}_4)$), затраченный на реакцию окисления, складывается из 10 см^3 раствора, внесенных в титруемый раствор, и количества раствора, пошедшего на окончание титрования.

Результаты титрования заносят в табл. 2.22.

Таблица 2.22

Результаты титрования воды для определения П. Ок.

№ п/п	$V_{\text{пр}},$ см^3	$V_{\text{изб}}(\text{KMnO}_4),$ см^3	$V_{\text{титр}}(\text{KMnO}_4),$ см^3	$V_2(\text{KMnO}_4),$ см^3	П. Ок.
1	100	10,0			
2					
3					

Перманганатную окисляемость воды (мг О/дм^3) рассчитывают по формуле

$$\text{П.Ок.} = C_{1/2\text{KMnO}_4} \cdot (V_2 - V_1) \cdot M_{1/2\text{O}_2} \cdot \frac{10^3}{V_{\text{пр}}},$$

где $C_{1/2\text{KMnO}_4}$ — концентрация эквивалента стандартизованного раствора перманганата калия, моль/дм^3 ; V_2 — объем раствора перманганата калия, затраченный на обратное титрование (объем KMnO_4 , добавленный в пробу при кипячении, + объем KMnO_4 , пошедший на титрование пробы), см^3 ; V_1 — объем раствора перманганата калия, пошедший на титрование оксалата натрия при стандартизации, см^3 ; $M_{1/2\text{O}_2}$ — молярная масса эквивалента кислорода, равная 8 г/моль ($\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$, $M_{1/2} = 32 : 4 = 8$); $V_{\text{пр}}$ — объем исследуемой пробы, см^3 ; множитель 10^3 — для перевода г в мг.

По результатам анализа проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде: $\text{П.Ок.} = \text{П.Ок.}_{\text{ср}} \pm \Delta$, мг О/дм^3 , с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы, представляют результат и сравнивают с ПДК для перманганатной окисляемости питьевой воды.

Лабораторная работа 9

Определение железа, цинка и меди в сточной воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) получила широкое распространение в практике вследствие своего важнейшего принципа — поглощения электромагнитного излучения *невозбужденными* атомами. Методики атомно-абсорбционного определения разработаны более чем для 70 химических элементов. Предел обнаружения для многих элементов характеризуется величиной порядка 10^{-6} – 10^{-5} %. Погрешность определения обычно составляет около 5 %. Из технических объектов методами ААС анализируют металлы, сплавы, продукты гидрометаллургической переработки руд, различные концентраты и т. д. Например, в золоте определяют серебро, свинец, медь и цинк при содержании 10^{-4} %. Эти методы успешно применяются для определения цинка, железа, магния, меди и других элементов в почвах, удобрениях, растениях и других агрохимических материалах при содержании порядка 10^{-5} – 10^{-4} %. Атомно-абсорбционный метод используется также в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка и т. д.) при определении свинца, ртути, висмута и других элементов.

Метод имеет также ряд ограничений: необходимость растворения пробы; невозможность определения элементов, резонансные линии которых лежат в далекой УФ-области (углерод, фосфор, галогены), и невозможность одновременного определения нескольких элементов.

Метод ААС (А. Уолш, 1955, Австралия) основан на поглощении излучения оптического диапазона (190–900 нм) невозбужденными свободными атомами. При поглощении кванта света $h\nu_{\text{абс}}$ свободный атом А переходит в возбужденное состояние A^* : $A + h\nu_{\text{абс}} \rightarrow A^*$, где h — постоянная Планка; ν — частота поглощенного излучения,

равная $(E_{A^*} - E_A)/h$, Гц; E_{A^*} и E_A — энергии атома в возбужденном и основном состояниях соответственно, эВ.

Поскольку различие энергий уровней основного и возбужденного состояния является специфическим для каждого элемента, длина волны поглощаемого света своя для каждого элемента.

Атомные спектры поглощения в видимой или УФ-области регистрируют после *атомизации* образца — процесса, при котором молекулы распадаются на составные части (атомы и ионы), существующие в газообразном состоянии. И спектры поглощения (возникающие при переходе атома из основного в возбужденное состояние), и спектры испускания (возникающие при его обратном переходе) атомизированного элемента состоят из относительно небольшого числа дискретных линий, длины волн которых характерны для данного элемента.

Уменьшение интенсивности резонансного излучения в условиях ААС подчиняется экспоненциальному закону — закону Бугера — Ламберта — Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot \ell \cdot C_{\text{ат}}} \quad \text{или} \quad A = -\lg \frac{I}{I_0} = k \cdot \ell \cdot C_{\text{ат}},$$

где k — атомный коэффициент поглощения света свободными невозбужденными атомами, учитывающий взаимодействие квантов падающего излучения с атомами; I_0 и I — интенсивности излучения до и после поглощения; $C_{\text{ат}}$ — концентрация атомов в газовой фазе;

ℓ — толщина слоя атомного пара, см; отношение $-\lg \frac{I}{I_0}$ называют

оптической плотностью, или *абсорбцией* A . При постоянных условиях атомизации концентрация атомов $C_{\text{ат}}$ в атомизаторе прямо пропорциональна концентрации определяемого элемента в пробе (C_x). Таким образом, можно записать:

$$A = k \cdot \ell \cdot C_x.$$

Коэффициент пропорциональности k зависит от длины волны падающего излучения и условий анализа, его учитывают опытным

путем (градуировкой). Функцию $k = f(\lambda)$ называют контуром линии поглощения (рис. 2.6).

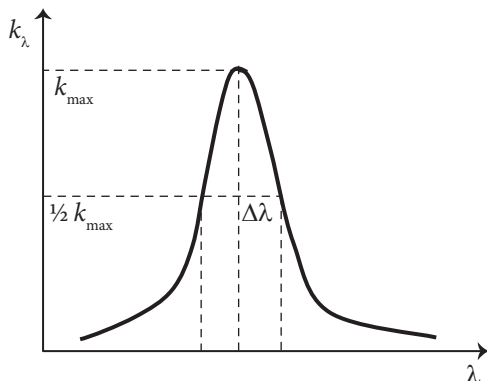


Рис. 2.6. Контур и полуширина линии поглощения

В реальных условиях форма контура линии поглощения из-за теплового движения атомов и взаимодействия с другими атомами имеет уширение в максимуме до 0,002–0,005 нм (против естественной ширины линии $\approx 10^{-5}$ нм), что показывает степень немонохроматичности данной спектральной линии. Наибольшее значение коэффициент поглощения k_{\max} имеет в центре линии. Разность значений длин волн, при которых k равно половине k_{\max} , называют *полушириной линии* поглощения.

В методе ААС используют источник внешнего излучения, испускающий излучение с полушириной, совпадающей с полушириной линии поглощения свободными атомами. Наибольшее распространение получили лампы с полым катодом (ЛПК, лампы Уолша), обеспечивающие очень узкие спектральные линии. Из получающегося спектра с помощью дифракционного монохроматора выделяют одну (обычно наиболее интенсивную) линию и используют ее для атомно-абсорбционного определения соответствующего элемента.

В целом для обеспечения высокой чувствительности и селективности атомно-абсорбционного анализа необходимо соблюдение двух правил Уолша (рис. 2.7):

1) длина волны линии испускания (источника излучения) должна совпадать с длиной волны линии поглощения (аналитической линии определяемого элемента, т. е. $\lambda_{A \max} = \lambda_{E \max}$);

2) полуширина линии испускания должна быть как минимум в два раза меньше ширины линии поглощения, т. е. $\Delta\lambda_A \geq 2 \Delta\lambda_E$.

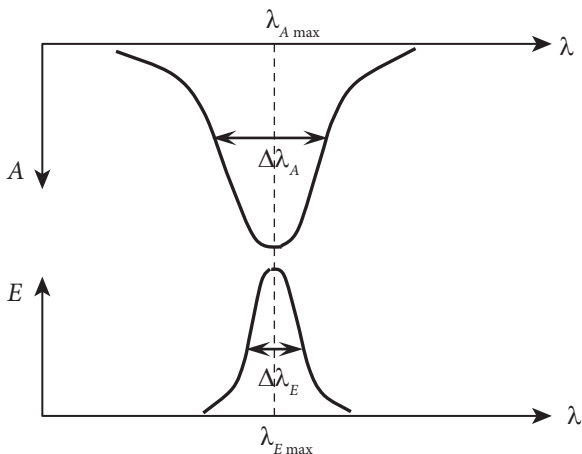


Рис. 2.7. Условия Уолша:

$\lambda_{A \max}$ и $\Delta\lambda_A$ — длина волны и полуширина линии поглощения излучения атомным паром элемента соответственно; $\lambda_{E \max}$ и $\Delta\lambda_E$ — длина волны и полуширина линии источника излучения соответственно

Существенным недостатком ЛПК является их «узкая специализация», поскольку каждая лампа пригодна для определения только одного элемента.

Основными помехами в ААС являются *физико-химические* и *оптические помехи*. К физико-химическим помехам относят, например, неполноту атомизации и ионизацию анализируемого образца, влияние которых значительно снижается подбором температурного режима атомизации пробы, а также применением модификаторов матрицы.

Основными оптическими (спектральными) помехами в ААС являются излучение и поглощение фона. *Фоновое излучение* атомизатора компенсируют, используя модуляцию (периодическое изменение интенсивности) светового потока источника. *Поглощение фона*

компенсируют с помощью *дейтериевой коррекции*, когда атомизатор наряду с ЛПК освещают источником непрерывного спектра — дейтериевой лампой. Излучение дейтериевой лампы не является монохроматическим и практически не поглощается свободными атомами, но поглощается молекулами, которые имеют широкополосные спектры поглощения. Электронная система прибора разделяет сигналы от обоих источников света и автоматически делает поправку на измеренное поглощение фона. Другим способом компенсации поглощения фона является коррекция, основанная на обратном эффекте Зеемана. Этот эффект возникает при наложении сильного магнитного поля на атомно-абсорбционный сигнал. Спектральная линия может расщепляться на три или более компонент, одни из которых поглощаются как определяемым элементом, так и частицами, дающими фоновое поглощение, в то время как другие поглощаются только последними. Используя поляризаторы и/или модуляцию магнитного поля, проводят последовательное вычитание фона.

Основными узлами атомно-абсорбционного спектрофотометра являются: источник излучения, атомизатор, монохроматор и детектор (рис. 2.8). Кроме этих основных составляющих, прибору необходима оптическая система для их связывания воедино, блок питания и блок конвертирования сигналов детектора в аналоговую форму.

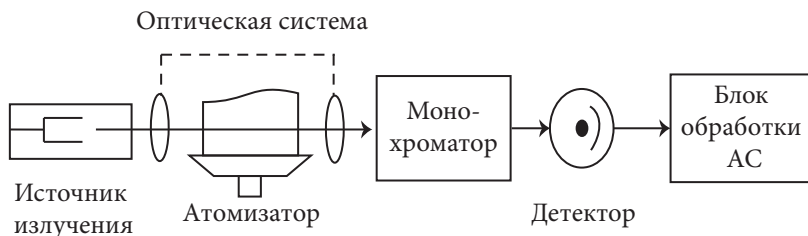


Рис. 2.8. Схема атомно-абсорбционного спектрофотометра

Содержание в природных и питьевых водах тяжелых металлов является показателем их качества. Главные источники поступления металлов в водоемы — сточные воды промышленных предприятий (машиностроение, приборостроение, электроника и др.) и грунты, контактирующие с водоемами.

Железо является одним из самых распространенных элементов в природе. В поверхностные воды железо попадает с промышленными и сельскохозяйственными сточными водами и из горных пород в виде растворимых, взвешенных и коллоидных комплексных соединений с минеральными и органическими веществами, часто в виде нерастворимого $\text{Fe}(\text{OH})_3$. В питьевой воде при большом содержании железа появляется неприятный вкус. В водоемах железо, являясь биологически активным элементом, влияет на интенсивность развития фитопланктона и качественный состав микрофлоры.

Цинк — это микроэлемент, важный для организма человека, так как входит в состав ряда ферментов. При большом содержании наблюдаются отрицательные воздействия (утомляемость, астма, повышенная заболеваемость и др.). Цинк попадает в водоемы с промышленными сточными водами в виде ионов Zn^{2+} , комплексных соединений с цианидами или тартратами, иногда в виде нерастворимых соединений $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 , ZnS .

Медь также является микроэлементом, играющим важную роль в процессах кроветворения. При избытке меди наблюдаются пигментация кожи, расстройство нервной системы, нарушение функции почек и печени и др. Медь есть в промышленных сточных водах, может попадать в водоемы из горных пород, медных трубопроводов, сооружений для охлаждения воды, а также из противоводорослевых реагентов в виде ионов Cu^{2+} , комплексных соединений с цианидами или тартратами, нерастворимых соединений CuS , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuCO_3 .

В соответствии с ГН 2.1.5.689–98 для водных объектов ПДК(Fe) составляет 0,3 мкг/см³, ПДК(Zn) — 1 мкг/см³ и ПДК(Cu) — 1 мкг/см³.

Цель работы: ознакомиться с работой атомно-абсорбционного спектрофотометра с пламенной атомизацией пробы и определить методом ААС содержание железа, цинка и меди в воде.

Объект анализа: проба сточной воды.

Реактивы и оборудование:

— спектрофотометр атомно-абсорбционный SHIMADZU серии AA-7000;

— лампы с полым катодом для определения Fe, Zn и Cu;

— железа (III) стандартный раствор с установленным титром

$T_{\text{Fe}} = 0,001 \text{ г/см}^3$;

- цинка (II) стандартный раствор с установленным титром $T_{Zn} = 0,0001 \text{ г/см}^3$;
- меди (II) стандартный раствор с установленным титром $T_{Cu} = 0,001 \text{ г/см}^3$;
- кислота азотная HNO_3 , ос. ч. по ГОСТ 11125–84 и раствор концентрации $0,3 \text{ моль/дм}^3$;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- цилиндры, мензурки, колбы мерные по ГОСТ 1770–74;
- микродозаторы лабораторные типа ПЛ-01-20, ПЛ-01-100, ПЛ-01-200 по ТУ 25-11.1550–80.

Сущность метода. Анализ основан на измерении в заданных постоянных условиях значений оптической плотности. По методу *градуировочного графика* измеряют оптическую плотность серии стандартных растворов с известной концентрацией анализируемого элемента. По результатам строят график в координатах $A — C$. Затем измеряют оптическую плотность атомизированного исследуемого раствора и с помощью градуировочного графика определяют в нем концентрацию анализируемого элемента. Метод применим для анализа растворов, имеющих известный несложный химический состав.

В случаях, когда состав анализируемого раствора точно не известен и вследствие этого может оказывать существенное влияние на результаты, предпочтительным является применение *метода стандартных добавок*. В этом случае две или большее число али-квотных частей анализируемой пробы переносят в мерные колбы. Одну из них с содержанием элемента C_x разбавляют до метки, раствор перемешивают и измеряют A_x . Во вторую и последующие добавляют известное пропорциональное количество стандартного раствора определяемого элемента с концентрацией $C_{ст}$, разбавляют до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность полученных растворов $A_{x+ст}$. Строят график в координатах $A — C_{ст}$. Если между оптической плотностью и концентрацией существует линейная зависимость, справедливо следующее соотношение:

$$C_x = C_{доб} \cdot \frac{A_x}{A_{x+доб} - A_x}.$$

Определить C_x можно также по графику, экстраполируя его до пересечения с осью абсцисс.

Ход выполнения работы

1. Приготовление фонового раствора

В общем случае фоновый раствор должен содержать все вещества и в таких концентрациях, которые добавляют к анализируемой пробе. В качестве фонового (нулевого) раствора в данной работе используют раствор HNO_3 концентрации 0,3 моль/дм³.

2. Приготовление стандартных растворов для построения градуировочных графиков

Стандартные растворы готовят из исходных растворов железа, цинка и кадмия с установленными титрами в соответствии с табл. 2.23–2.25.

Таблица 2.23

Приготовление стандартных растворов железа

$C_{\text{Fe(III)}}$, мкг/см ³	Вместимость мер- ной колбы, см ³	$V(\text{HNO}_3)$, см ³ (цилиндр)	$V_{\text{Fe(III)}}$, см ³ ($T_{\text{Fe}} = 0,001 \text{ г/см}^3$) (микродозатор)
0,10	100,0	20	0,010
0,25	100,0	20	0,025
0,50	50,0	20	0,025
1,00	25,0	10	0,025
2,00	25,0	10	0,050

Таблица 2.24

Приготовление стандартных растворов цинка

$C_{\text{Zn(II)}}$, мкг/см ³	Вместимость мер- ной колбы, см ³	$V(\text{HNO}_3)$, см ³ (цилиндр)	$V_{\text{Zn(II)}}$, см ³ ($T_{\text{Zn}} = 0,0001 \text{ г/см}^3$) (микродозатор)
0,05	50,0	20	0,025
0,10	25,0	10	0,025
0,20	25,0	10	0,050
0,30	25,0	10	0,075

Приготовление стандартных растворов меди

$C_{\text{Cu(II)}},$ мкг/см ³	Вместимость мер- ной колбы, см ³	$V(\text{HNO}_3),$ см ³ (цилиндр)	$V_{\text{Cu(II)}},$ см ³ ($T_{\text{Cu}} = 0,001 \text{ г/см}^3$) (микродозатор)
0,05	50,0	20	0,025
1,00	25,0	10	0,025
1,60	25,0	10	0,040
2,00	25,0	10	0,050

Все мерные колбы доводят до метки раствором азотной кислоты концентрации 0,3 моль/дм³ и тщательно перемешивают. Измерение аналитического сигнала начинают с фонового раствора и далее, в порядке возрастания концентрации определяемых элементов.

3. Подготовка анализируемого раствора

Мокрое озоление: 100 см³ отфильтрованной пробы воды помещают в термостойкий химический стакан, приливают по 1 см³ конц. H₂SO₄ и конц. HNO₃. Упаривают пробу на плитке до остаточного объема (2–5) см³ и охлаждают. Для определения меди и железа полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Для определения цинка после охлаждения упаренной пробы концентрат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляя раствор дистиллированной водой до объема 50–70 см³, затем нейтрализуют раствором NaOH концентрации 11 моль/дм³ до pH ≈ 2–4 и только после этого доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Микроволновая пробоподготовка с использованием микроволновой системы «Mars». В барабан устанавливают 4, 6 или 8 пробирок (специальных пластиковых сосудов с герметично закрывающимися крышками) друг напротив друга (симметрично относительно центра. В одной пробирке находится холостая проба (раствор со всеми реактивами, которые присутствуют в исследуемых растворах, но без определяемого элемента), в остальных — исследуемые растворы:

по 50 см³ отфильтрованных проб воды, 1 см³ конц. H₂SO₄ и 0,5 г персульфата натрия Na₂S₂O₈. После установки барабана с закрытыми пробирками в микроволновую печь включают его вращение, барабан останавливают в положении, когда луч сверху попадает в центр крышки одной из пробирок. Закрывают дверцу печи, на панели набирают параметры микроволнового разложения, для этого в программе Edit/Create нажимают ▲, далее: select → User Directory → select → New Method → select → Organic → select → Ramp to temperature → select → 800 W → select → 100 % → select → 30:00 → select → 170 → select → 10:00 → next → вводят название пробы (Water) → next → вводят параметры пробы (№ сосуда, объем 51) → next → нажимают на кнопку запуск (▶). Процесс разложения запущен.

Таким образом, программа микроволнового разложения включает следующие параметры:

Max. Power	800 W
% Power	100 %
Time	30:00 min.
Temperature	170 °C
Hold	10:00 min.

После завершения процесса пробоподготовки разложенную пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят объем раствора до риски дистиллированной водой.

4. *Основные характеристики атомно-абсорбционного определения анализируемых элементов с пламенной атомизацией пробы* (табл. 2.26)

Атомно-абсорбционная спектроскопия — один из лучших методов определения цинка. Определение меди с помощью ААС характеризуется высокими чувствительностью и селективностью.

Таблица 2.26

Основные ААС-характеристики Fe, Zn, Cd

№ п/п	Характеристика	Fe	Zn	Cd
1	Длина волны резонансной линии, λ, нм	248,3	213,9	324,8

№ п/п	Характеристика	Fe	Zn	Cd
2	Спектральная ширина щели монохроматора, нм	0,2 (для разрешения близкой линии 248,8 нм)	0,7–2,0	0,7
3	Состав пламени	Воздушно-ацетиленовое		
4	Характеристическая концентрация элемента*, $C_{\text{хар}}$, мкг/см ³	0,12	0,02	0,09
5	Предел обнаружения, мкг/см ³	0,005	0,001	0,002
6	Линейная рабочая область, мкг/см ³	до 5,0	до 1,0	до 5,0

* $C_{\text{хар}}$ — величина, соответствующая 1 % поглощения излучения атомами химического элемента. Применяется для калибровки прибора и сравнения приборов для ААС. Зависит не только от определяемого элемента, но и от способа измерения аналитического сигнала.

5. Подготовка спектрофотометра

После включения, прогрева и подготовки спектрофотометра к измерениям оператором выбирают анализируемый элемент, режим работы, соответствующую лампу с полым катодом, единицу измерения результатов, метод анализа и параметры построения градуировочного графика. Для каждого химического элемента программным обеспечением прибора предусмотрен автоматический выбор оптимальных характеристик выбранного режима измерений — длины волны самой чувствительной аналитической линии, спектральной ширины щели монохроматора, тока лампы и др. После готовности прибора поджигают подаваемую смесь горючих газов и приступают к измерениям, подавая растворы из мерных колб в распылительную камеру горелки с помощью пробоотборного капилляра.

6. Выполнение измерений

6.1. Метод градуировочного графика

Для получения градуировочного графика не менее трех раз измеряют значения оптической плотности фонового раствора (холостой

пробы), а затем — стандартных растворов определяемого элемента в порядке возрастания концентрации. Результаты измерений заносят в табл. 2.27 (для каждого определяемого металла отдельно).

Таблица 2.27

**Результаты измерений оптической плотности
градуировочных и исследуемого растворов**

$C_{\text{Me}}, \text{мкг/см}^3$	A			$A_{\text{ср}}$
0 (холост. проба)				
$C_{\text{ст } 1}$				
...				
$C_{\text{ст } n}$				
Анализируемый раствор				

Градуировочный график представляет собой зависимость среднего значения A от концентрации элемента (аналогично рис. 2.1). Затем трижды производят измерения оптической плотности анализируемого раствора, по среднему значению которого и графику определяют массовое содержание элемента.

6.2. Метод добавок

Из приготовленного по п. 3 анализируемого раствора отбирают аликвоты по 10 см^3 в три мерные колбы вместимостью 25 см^3 , в одну из которых прибавляют $0,025 \text{ см}^3$ раствора анализируемого элемента с установленным титром, в другую — $0,050 \text{ см}^3$. Все три колбы доводят до метки фоновым раствором азотной кислоты концентрации $0,3 \text{ моль/дм}^3$, перемешивают. Измерения выполняют не менее трех раз, начиная с анализируемого раствора (без добавок), затем — растворы с первой и второй добавками. Результаты измерений заносят в табл. 2.28 (для каждого определяемого металла отдельно).

По графику (рис. 2.9) определяют содержание элемента в анализируемом растворе с учетом разбавления.

По результатам анализа для всех определяемых компонентов проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде $C = C_{\text{ср}} \pm \Delta$, мкг/см^3 , с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %.

**Результаты измерения оптической плотности
для определения металлов методом добавок**

Состав раствора	A			$A_{\text{ср}}$
Проба				
Проба + 1 доб. ($C_{\text{доб } 1} = \underline{\hspace{1cm}}$)				
Проба + 2 доб. ($C_{\text{доб } 2} = \underline{\hspace{1cm}}$)				

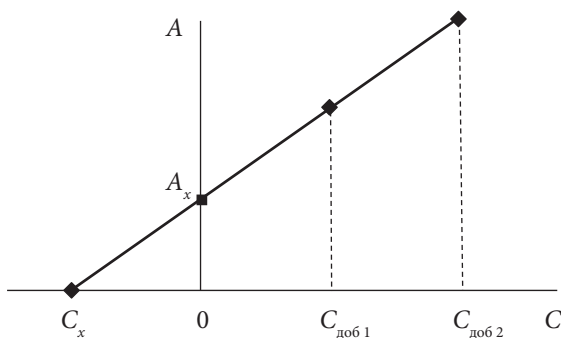


Рис. 2.9. Определение концентрации пробы методом добавок
с построением графика

В *выводе* кратко описывают ход работы, представляют результаты и сравнивают их с ПДК по ГН 2.1.5.689–98.

Лабораторная работа 10 **Определение загрязнения атмосферного воздуха по физико-химическим характеристикам снега**

Оценка загрязнения окружающей среды по степени загрязнения снежного покрова является широко используемым во всем мире приемом проведения мониторинга окружающей среды. Подобные исследования позволяют получать четкую картину экологической обстановки на значительных территориях в течение ряда лет. Такие исследования могут включать оценку степени запыленности

воздуха, загрязнения тяжелыми металлами, нитратами, сульфатами, хлоридами, органическими веществами и представляют собой основу для осуществления рекреационных мер по восстановлению экологического благополучия природы и общества.

Цель: определение загрязнения атмосферного воздуха по физическим и химическим характеристикам снега.

Объект анализа: талая снеговая вода.

Реактивы и оборудование:

- серебро азотнокислородное, раствор 10%-й;
- ЭДТА, раствор концентрации 0,05 моль/дм³;
- смесь сухая индикаторная: эриохром черный Т и метиловый красный;
- натрий салициловокислый $\text{HO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COONa}$ по ГОСТ 17628–72;
- натрия гидроксид NaOH , раствор концентрации 10 моль/дм³;
- реагент гликолевый;
- кислота соляная HCl , раствор концентрации 1 моль/дм³;
- кислота серная конц. ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) по ГОСТ 4204–77;
- калия нитрат KNO_3 , раствор рабочий стандартный с содержанием нитрата 0,1 мг/мг раствора);
- глицерин по ГОСТ 6259–75, ч. д. а.;
- бария хлорид BaCl_2 , раствор концентрации $\approx 0,3$ моль/дм³ (10 г $\text{BaCl}_2 + 150 \text{ см}^3$ дистиллированной воды + 30 мл HCl концентрации 1 моль/дм³);
- натрия сульфат Na_2SO_4 , раствор концентрации 0,1 моль/дм³;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- спектрофотометр с набором кварцевых кювет ($\ell = 2\text{--}5 \text{ см}$);
- рН-метр или бумага индикаторная универсальная ($\text{pH} = 1\div 14$);
- весы аналитические;
- колбы конические вместимостью 150 см³;
- воронки стеклянные;
- фильтры бумажные складчатые;
- бутылки полиэтиленовые из-под питьевой воды вместимостью 1,5–2,0 дм³;
- пипетки вместимостью 1 см³ и бюретки 2-го класса точности по ГОСТ 20292–74;

— пробирки стеклянные вместимостью не менее 45 см³ по ГОСТ 25336–82;

— колбы мерные вместимостью 50 см³ по ГОСТ 1770–74.

Ход выполнения работы

1. Отбор проб снега

Перед началом исследования отбирают пробы снега в количестве 800–1000 г. В качестве емкостей для отбора снега удобно пользоваться полиэтиленовыми бутылками вместимостью 1,5–2,0 дм³ из-под питьевой воды, для чего у них отрезают ножницами верхнюю суживающуюся часть (снег в емкости должен быть плотно утрамбован). Для таяния снега собранные образцы оставляют при комнатной температуре на сутки до лабораторного занятия.

К занятию также подготавливают бумажные складчатые фильтры и каждый фильтр взвешивают на аналитических весах. Вес бумажного фильтра записывают на краю фильтра карандашом.

2. Определение запыленности территории

Растаявший снег фильтруют через предварительно взвешенный складчатый фильтр, перенося осадок количественно на фильтр. Измеряют объем талого снега каждой пробы. Бумажные фильтры помещают в сушильный шкаф, нагретый до температуры 60–80 °С, или оставляют при комнатной температуре до следующего занятия. После высушивания фильтры взвешивают и определяют массу осадка (г). Поскольку объем талой снеговой воды во всех образцах разный, то для сравнительной оценки запыленности территории каждую величину пересчитывают на 1 дм³ (кг) талой снеговой воды. Содержание пыли (мг/кг) рассчитывают по формуле

$$C_{\text{пыли}} = m_{\text{осадка}} \cdot \frac{10^3}{m_{\text{снега}}},$$

где $m_{\text{осадка}}$ выражена в г, $m_{\text{снега}}$ — в кг; множитель 10³ — для перевода г в мг.

3. Определение pH талой снеговой воды

В работе используют универсальную индикаторную бумагу или рН-метр. рН талого снега определяют во время фильтрования.

4. Определение содержания органических примесей

Количество органических примесей оценивают по величине поглощения светового излучения органическими веществами в фильтрате талой снеговой воды при 364 нм, которое происходит в соответствии с законом Бутера — Ламберта — Бера:

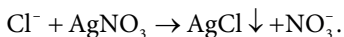
$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot \ell,$$

где A — оптическая плотность фильтрата; ϵ — молярный коэффициент светопоглощения; C — концентрация растворенного вещества, моль/дм³; ℓ — толщина слоя раствора, см.

Данное исследование проводят методом абсолютной спектрофотометрии, в качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Регистрируемое значение оптической плотности фильтрата при 364 нм соответствует поглощению органических веществ в растворе.

5. Полуколичественное определение хлорид-ионов

Метод основан на осаждении хлорида серебра по реакции



В пробирку наливают 5 см³ фильтрата талой снеговой воды и добавляют 3 капли 10%-го раствора азотнокислого серебра. Примерное содержание хлорид-ионов определяют по внешнему виду осадка в соответствии с табл. 2.29.

Таблица 2.29

Полуколичественный анализ на хлориды

Внешний вид осадка	C_{Cl^-} , мг/дм ³
Опалесцирующий (слабая муть)	1–10
Сильная муть	10–50
Хлопья, осаждающиеся не сразу	50–100
Белый объемный осадок	Более 100

6. Определение общей жесткости (ОЖ)

Основано на комплексонометрическом титровании фильтрата талой снеговой воды раствором ЭДТА с использованием металлохромного индикатора.

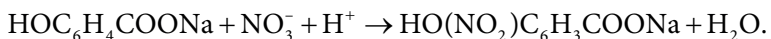
К аликвоте 10 см³ фильтрата добавляют 1–2 см³ аммиачного буфера с рН ≈ 10 и на кончике шпателя смешанный индикатор (эхс Т и мет. красн.). Титруют раствором ЭДТА концентрации 0,05 моль/дм³ до зеленой окраски раствора. ОЖ воды (ммоль-экв/дм³) рассчитывают по формуле

$$\text{ОЖ} = (C \cdot V)_{\text{ЭДТА}} \cdot \frac{2 \cdot 10^3}{V_{\text{пп}}},$$

где множитель 2 учитывает фактор эквивалентности кальция и магния.

7. Определение нитратов

Метод основан на реакции нитратов с салициловокислым натрием (рис. 2.10) в присутствии серной кислоты с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет.



Для построения градуировочного графика в фарфоровые чашки вносят 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ рабочего стандартного раствора нитрата калия, что соответствует содержанию нитратов 0; 0,002; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,150 и 0,200 мг, добавляют по 1 см³ 0,5%-го раствора салицилата натрия и выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывается так же, как при анализе исследуемой воды. Приготовленные растворы фотометрируют при λ = 400–410 нм (фиолетовый светофильтр), раствор сравнения — дистиллированная вода. Результаты заносят в табл. 2.30 и строят градуировочный график зависимости A — C(NO₃⁻), мг/дм³.

Аликвоту 10 см³ фильтрата помещают в фарфоровую чашку, приливают 1 см³ 0,5%-го раствора салициловокислого натрия и выпаривают досуха. После охлаждения сухой остаток увлажняют 1 см³ концентрированной серной кислоты, тщательно растирают стеклянной палочкой и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 5–10 см³ дистил-

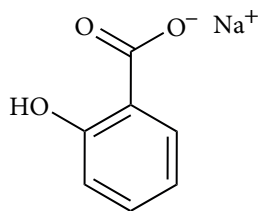


Рис. 2.10. Формула салициловокислого натрия

лированной воды и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³. Прибавляют 7 см³ раствора гидроксида натрия концентрации 10 моль/дм³, доводят объем дистиллированной водой до риски и перемешивают. Окраска раствора устойчива в течение 10 мин. Влияние железа устраняют, добавляя перед выпариванием воды в фарфоровой чашке 8–10 капель 30%-го раствора тартрата калия-натрия — сегнетову соль (KNaC₄H₄O₆ · 4H₂O).

Таблица 2.30

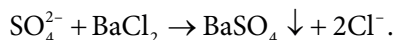
**Результаты измерения оптической плотности
градуировочных растворов**

C(NO ₃ ⁻), мг/дм ³	Оптическая плотность, A		
0,0			
...			
0,2			
Талая вода			

По измеренному значению оптической плотности исследуемой пробы и калибровочному графику находят количество нитратов в талой воде.

8. Определение сульфат-ионов

Сульфат-ионы накапливаются в снеге за счет осаждения диоксида серы из воздуха вместе с пылью. Метод определения основан на турбидиметрическом определении сульфат-ионов в виде сульфата бария, образующегося в солянокислой среде и стабилизированного в суспензии глицерином:



К 5 см³ талой снеговой воды после фильтрования добавляют 1–2 капли соляной кислоты (1 : 1), 5 см³ осаждающего раствора (смешивают раствор BaCl₂ концентрации ≈0,3 моль/дм³ и глицерин в объемном соотношении 1 : 1), раствор тщательно перемешивают. Через 10 мин. измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре в кюветах толщиной 1 см при λ = 520 нм. В качестве раствора сравнения используют исследуемую пробу

с добавлением гликолевого реагента, приготовленного без хлорида бария.

Для приготовления серии градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают указанные в табл. 2.31 объемы раствора Na₂SO₄ концентрации 0,1 моль/дм³. Растворы доводят до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Таблица 2.31

**Приготовление градуировочных растворов
для определения сульфатов**

№ раствора	$V(\text{Na}_2\text{SO}_4)$, см ³	$C(\text{SO}_4^{2-})$, ммоль/дм ³
1	0	0
2	0,5	0,002
3	1,0	0,004
4	2,0	0,008
5	4,0	0,016
6	8,0	0,032

По результатам фотометрирования стандартных растворов строят градуировочный график, т. е. график зависимости A — $C(\text{SO}_4^{2-})$, ммоль/дм³. По графику определяют содержание сульфатов в талой снеговой воде (C_x , ммоль/дм³) и пересчитывают содержание в мг/дм³.

В *выводе* кратко описывают ход работы, представляют результаты исследования проб снега (в виде табл. 2.32) и предлагают объяснение, откуда появилось загрязнение в пункте отбора проб сульфатами, хлоридами, нитратам, органическими веществами, ионами кальция и магния.

Таблица 2.32

Результаты анализа талой снеговой воды

№ п/п	Физико-химические характеристики снега	1	2	3	Среднее значение
1	V талой снеговой воды, см ³				
2	m пыли, мг/кг				
3	pH талой снеговой воды				

Окончание табл. 2.32

№ п/п	Физико-химические характеристики снега	1	2	3	Среднее значение
4	A при $\lambda = 364$ нм (орг. примеси)				
5	ОЖ, мг-экв/дм ³				
6	$C(\text{SO}_4^{2-})$, мг/дм ³				
7	$C(\text{Cl}^-)$, мг/дм ³				
8	$C(\text{NO}_3^-)$, мг/дм ³				

3. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

3.1. Производственный аналитический контроль

В целях достижения высоких технико-экономических показателей любого производства — рациональной переработки сырья, максимальной производительности оборудования, достаточного качества выпускаемой продукции — необходимо соблюдение параметров технологического процесса. Для этого требуется развернутый аналитический контроль на всех стадиях технологического процесса. Уровень производства и, в конечном счете, качество продукции зависят от производственного контроля. К *производственному техническому контролю* относится как анализ сырья и готовой продукции, так и контроль за технологическими процессами. Функции производственного аналитического контроля приведены на рис. 3.1.

Направления технического контроля достаточно сильно различаются как по целям, так и по способам осуществления. Контроль технологических процессов должен быть достаточно оперативным, часто непрерывным и автоматизированным. Такой вид контроля проводят, как правило, в режиме реального времени для того, чтобы иметь возможность контроля и оптимизации технологического процесса.

Контроль сырья и готовой продукции обычно дискретный, но требующий достаточно высокой точности. Особое внимание уделяется контролю качества получаемой продукции.

Качество — совокупность свойств и характеристик продукта, определяющих его способность удовлетворять заданным требованиям.

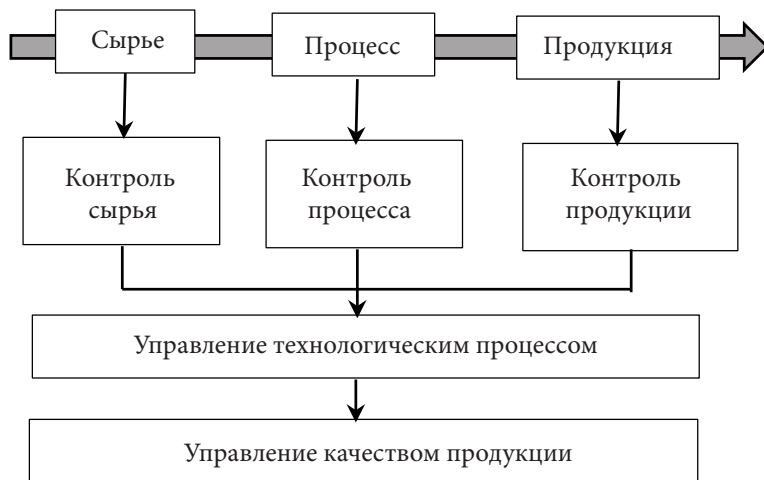


Рис. 3.1. Функции производственного аналитического контроля

Оценка качества — это совокупность операций, выполняемых для оценки соответствия конкретной продукции установленным требованиям. Требования установлены в технических регламентах, стандартах, технических условиях, контрактах, технических заданиях на проектирование продукции и др. Таким образом, служба аналитического контроля является одним из главных звеньев в разработке и внедрении «системы качества» на каждом конкретном производстве.

Лабораторная работа 11

Гравиметрическое и спектрофотометрическое определение железа в техническом препарате

Металлургия является важнейшей отраслью промышленности. Особое значение имеет железо, в общемировом производстве металлов свыше 90 % приходится на железо и его сплавы. Широкое применение черных металлов в различных областях техники объясняется их ценными физическими и механическими свойствами, а также тем, что железные руды широко распространены в природе,

а производство чугуна и стали сравнительно дешево и просто. Поэтому анализ различных соединений железа является важнейшей частью современного металлургического производства.

Основными методами определения железа являются: атомно-абсорбционный, фотометрический, титриметрический и гравиметрический (ГОСТ 9853.2–96, ГОСТ 19728.4–2001, ГОСТ 23859.11–90, ГОСТ 30582–98, ГОСТ 32514–2013 и др.).

Гравиметрия — это метод количественного химического анализа, основанный на точном определении массы вещества, выделенного в виде соединения точно известного постоянного состава.

Принцип гравиметрического метода осаждения заключается в переводе навески образца в раствор, осаждении определяемого компонента в виде малорастворимого соединения определенного состава, промывании, фильтровании, высушивании, прокаливании и точном взвешивании осадка. По массе осадка и химической формуле соединения рассчитывают содержание определяемого компонента (m , г или ω , %).

Осаждаемая форма (ОФ) — соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают. *Весовая форма* (ВФ) — соединение, в виде которого определяемый компонент взвешивают. *Реагент-осадитель* (РО) — реагент, осаждающий определяемое вещество (ОВ).

При определении железа его осаждают в виде гидроксида железа (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ (ОФ, аморфный осадок), который после прокаливании переходит в оксид Fe_2O_3 (ВФ). Схема этапов анализа: $\text{Fe}(\text{OB}) + \text{p-р } \text{NH}_4\text{OH}(\text{PO}) \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow (\text{ОФ}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{ВФ})$.

ОФ должна быть малорастворимой, чистой, в виде крупнокристаллического осадка или хорошо скоагулированного аморфного осадка и обеспечивать полноту осаждения ОВ. ВФ должна точно соответствовать химической формуле, быть устойчивой при хранении и содержать минимальное количество ОВ при большой молекулярной массе ВФ (для уменьшения погрешности анализа при взвешивании).

Для получения крупнокристаллических или хорошо скоагулированных аморфных осадков разработаны правила осаждения. *Кристаллические осадки* осаждают из горячих разбавленных растворов путем медленного приливания разбавленного горяче-

го раствора РО при постоянном перемешивании. Полученную суспензию оставляют для созревания осадка, затем фильтруют. *Созревание (старение)* осадка — настаивание осадка вместе с маточным раствором в течение 0,5–24 ч для рекристаллизации частиц (растворения мелких и роста крупных кристаллов) и десорбции посторонних компонентов с поверхности кристаллического осадка. *Аморфные осадки* осаждают из горячих концентрированных растворов быстрым приливанием концентрированного раствора РО при постоянном перемешивании в присутствии электролита-коагулянта. Полученную суспензию разбавляют горячей водой и сразу фильтруют.

Для осаждения берут полуторный избыток осадителя. Точно рассчитанное по уравнению количество осадителя не обеспечит быстроту и полноту осаждения, но и слишком большой избыток РО вызовет частичное растворение осадка из-за образования комплексных соединений.

Для фильтрования мелкозернистых, кристаллических или аморфных осадков подбирают соответствующие фильтры (красная, синяя или белая ленты) с разным диаметром пор.

Осадки промывают 4–5 раз небольшими порциями *промывной жидкости* (вода с 0,5 % РО). Промывка аморфных осадков водой не допускается из-за возможности их *пептизации* (распада осадка с переходом коллоидных частиц обратно в раствор). *Декантация* — прием промывания осадка, когда осадок перемешивают с большим количеством промывной жидкости и после оседания осадка осторожно сливают надосадочную жидкость по палочке (2–3 раза) или отделяют ее пипеткой.

Высушивание и прокаливание осадков на фильтре до постоянной массы проводят в сушильном шкафу и далее в муфельной печи. Осадки, полученные осаждением органическими РО, высушивают. Неорганические осадки прокаливают до постоянной массы.

Гравиметрический метод осаждения отличают: высокая точность (погрешность 0,1–0,2 %) и отсутствие необходимости калибрования по стандартным образцам, нужны лишь значения молекулярной массы и стехиометрические соотношения по уравнениям реакций. Недостатками метода являются невысокая селективность (нет

специфических реагентов, поэтому необходимо предварительное разделение компонентов) и длительность анализа.

Цель работы: ознакомиться с гравиметрическим методом анализа и на практике провести гравиметрическое определение железа в техническом препарате. Фотометрически определить содержание железа на всех этапах гравиметрического анализа.

Объект анализа: технический препарат хлорида железа (III).

Реактивы и оборудование:

- печь муфельная;
- фотоэлектроколориметр КФК-2;
- спектрофотометр ПЭ-5400;
- весы аналитические;
- цилиндры, мензурки, колбы, стаканы по ГОСТ 1770–74;
- бюретки, пипетки, воронки по ГОСТ 20292–74;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147–80;
- фильтры бумажные обеззоленные «желтая лента» по ТУ 2642-001-68085491–2011;
- кислота хлористоводородная по ГОСТ 3118–77, разбавленная 1 : 1;
- железа (III) хлорид 6-водный $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ 4147–74;
- железа стандартный раствор с титром $T = 1,0 \text{ мг/см}^3$;
- кислота сульфосалициловая 2-водная, 20%-й раствор;
- аммиак водный по ГОСТ 3760–79, разбавленный 1 : 1;
- серебра нитрат, раствор концентрации 0,1 моль/дм³;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

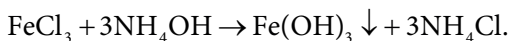
Сущность метода. Определение содержания железа в техническом образце проводят гравиметрическим методом по массе полученной весовой формы точного состава (Fe_2O_3). Определение содержания железа в фильтрате и промывном растворе проводят фотоколориметрически по интенсивности окраски растворов железа с сульфосалициловой кислотой.

Ход выполнения работы

1. *Гравиметрическое определение железа*

На аналитических весах взвешивают навеску исследуемого образца хлорида железа массой $\approx 5 \text{ г}$ (с точностью до четвертого знака после запятой). Навеску количественно переносят в стакан

вместимостью 150 см³ и растворяют в 50–60 см³ дистиллированной воды. Готовят разбавленный раствор аммиака 1 : 1 и постепенно прибавляют его к полученному раствору FeCl₃ до появления слабого запаха аммиака. Схема взаимодействия:



Процесс контролируют по универсальной индикаторной бумаге, смоченной дистиллированной водой. При достижении нужного pH бумага синее.

Образовавшемуся осадку дают отстояться до расслоения суспензии, затем по стенке стакана аккуратно приливают несколько капель раствора аммиака, проверяя полноту осаждения.

Полученную суспензию аккуратно фильтруют с использованием стеклянной воронки с фильтром для фильтрования аморфных осадков. После того как основная масса суспензии будет перенесена на фильтр, дают возможность полностью стечь всей жидкости. После этого фильтрат переносят в другую колбу, предварительно измерив его объем цилиндром, и оставляют для последующего анализа на содержание железа.

Осадок на фильтре промывают примерно 5-кратным объемом дистиллированной воды до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Для контроля используют раствор нитрата серебра. Для этого в стаканчик помещают примерно 2–3 см³ промывной воды и 1–2 капли раствора нитрата серебра. В случае наличия хлоридов появляется помутнение или опалесценция. Если хлориды отсутствуют, раствор остается прозрачным. Промывную воду также оставляют для последующего анализа на содержание железа, предварительно измерив ее объем цилиндром.

После окончания промывания осадка воронку с фильтром сушат в сушильном шкафу, затем фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный на аналитических весах фарфоровый тигель и оставляют до следующего занятия.

Тигель с осадком на фильтре помещают в муфельную печь, выдерживают при температуре 300 °С около 20 мин., затем поднимают температуру до 400 °С и озоляют фильтр. После сгорания фильтро-

вальной бумаги поднимают температуру до 550 °С и прокаливают осадок 1 час. Тигли помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают на аналитических весах.

По разности масс тигля с осадком и без него находят количество полученного оксида железа (это масса ВФ) и рассчитывают массу железа (г) в образце по формулам

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{ВФ}} \cdot F \quad \text{и} \quad F = \frac{a \cdot M_{\text{ОВ}}}{b \cdot M_{\text{ВФ}}},$$

где F — *гравиметрический фактор* (или фактор пересчета); коэффициенты a и b подбирают таким образом, чтобы сохранить в числителе и знаменателе одинаковое количество атомов определяемого вещества (Fe); $M_{\text{ОВ}}$ и $M_{\text{ВФ}}$ — молярные массы определяемого вещества (Fe) и весовой формы (Fe_2O_3) соответственно, г/моль.

2. Фотометрическое определение железа

Определяют содержание железа в полученном оксиде железа, фильтрате и промывном растворе для составления материального баланса и расчета практического выхода железа при осаждении раствором аммиака.

Взвешивают в коническую колбу навеску полученного оксида массой $\approx 0,1$ г, приливают 20–25 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аликвоту для фотометрического определения рассчитывают самостоятельно, содержание железа в растворе для фотометрирования должно составлять 0,1–0,3 мг.

Фильтрат, промывные воды и полученные растворы анализируют на содержание железа (III) методом абсолютной спектрофотометрии (см. лабораторную работу 9 в учебно-методическом пособии «Инструментальные методы анализа»). Аликвоты фильтрата и промывных вод составляют 20–25 см³.

Навеску исследуемого технического хлорида железа массой 0,2 г растворяют в дистиллированной воде и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³. Аликвоту для фотометрического определения рассчитывают самостоятельно, содержание железа в растворе для фотометрирования должно составлять 0,1–0,3 мг.

В результате проведения работы определяют:

- массовую долю железа в исходном кристаллогидрате хлорида железа гравиметрическим методом;
- массу железа в составе оксида железа, в фильтрате и промывных водах фотометрическим методом;
- составляют материальный баланс, суммируя содержание железа в оксиде железа ($m_{\text{Fe грав}}$, г), фильтрате ($m_{\text{Fe фил}}$, г) и промывных водах ($m_{\text{Fe пр. в}}$, г) для определения практического выхода железа:

$$\sum m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe грав}} + m_{\text{Fe фил}} + m_{\text{Fe пр. в}},$$

где $\sum m_{\text{Fe}}$ — суммарная масса железа, г.

- массу и массовую долю железа в исходном кристаллогидрате хлорида железа фотометрическим методом;
- теоретическую массовую долю железа в исходном кристаллогидрате хлорида железа:

$$\omega(\%, \text{Fe})_{\text{теор}} = \frac{m_{\text{Fe теор}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100 \%,$$

где $m_{\text{Fe теор}}$ — теоретическая масса железа в шестиводном кристаллогидрате хлорида железа, г.

- массовую долю кристаллизационной воды в исходном кристаллогидрате хлорида железа:

$$\omega(\%, \text{H}_2\text{O}) = \frac{m_{\text{Fe теор}} - \sum m_{\text{Fe}}}{m_{\text{нав}}} \cdot 100 \%.$$

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы и представляют результаты определения железа в $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ методами гравиметрии и фотометрии, анализируют полученные результаты, объясняют возможные несоответствия результатов, полученных различными методами, сравнивают с теоретически ожидаемыми.

Лабораторная работа 12

Определение содержания хлорид-ионов, общей жесткости и свободной кислотности в шахтных водах

Шахтные воды — воды, поступающие в подземные горные выработки из подрабатываемых водоносных горизонтов, поверхностных водотоков (водоемов) и дренажных выработок (ГОСТ 17.1.1.04–80).

Состав шахтных вод разнообразен. Контакт глубинных подземных вод с горными породами приводит к реакциям ионного обмена между ионами, содержащимися в воде и входящими в состав горных пород. Кроме того, за счет процессов инфильтрации (просачивания вод в горную породу по капиллярным и другим пустотам) он становится возможным и между межпластовыми водами разного состава.

В шахтных водах угольных месторождений в основном содержатся сульфаты, хлориды и алюминаты кальция, натрия, калия, магния, а также взвеси и коллоидная фаза осадков карбонатов и сульфатов.

Кислые шахтные воды формируются при разработке месторождений с пиритом, при этом инфильтрационные воды, содержащие кислород, образуют серную кислоту.

Шахтные воды оказывают отрицательное влияние на технику и технологию ведения горных работ и ухудшают качество добываемых полезных ископаемых. Поэтому их состав важно контролировать. Анализ шахтных вод проводят более чем по 30 параметрам (ГОСТ 31957–2012, ГОСТ Р 52963–2008, ГОСТ Р 51232–98, ГОСТ 23268.17–78, ПНД Ф 14.1:2:3:4.121–97 и др.), в т. ч. на содержание хлоридов, кальция и магния (общая жесткость) и кислотность.

Кислотность технических вод обусловлена содержанием в воде веществ, реагирующих с щелочами. К таким веществам относятся:

- 1) сильные кислоты: соляная HCl , азотная HNO_3 , серная H_2SO_4 ;
- 2) слабые кислоты: уксусная CH_3COOH , сернистая H_2SO_3 , угольная H_2CO_3 , сероводородная H_2S и т. п.;
- 3) катионы слабых оснований: катион аммония NH_4^+ и катионы органических аммонийных соединений.

Кислотность воды измеряется в ммоль-экв/дм³ или мг-экв/дм³ и определяется количеством сильной щелочи (растворы КОН или

NaOH концентрации 0,05–0,10 моль/дм³), израсходованной на нейтрализацию раствора.

Различают свободную и общую кислотность. *Свободная кислотность* определяется при титровании щелочью до значений pH = 4,3–4,5 в присутствии индикатора метилового оранжевого. При этом оттитровываются HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄.

Общая кислотность определяется при титровании щелочью до значений pH = 8,2–8,4 в присутствии индикатора фенолфталеина. В этом диапазоне оттитровываются катионы слабых оснований и слабые кислоты — органические, угольная, сероводородная.

Естественная кислотность вод обусловлена содержанием слабых органических кислот природного происхождения (например, гуминовых кислот).

Цель работы: ознакомиться с методами осадительного, комплексонометрического и потенциометрического титрования. Освоить методики анализа технической воды: аргентометрического определения содержания хлоридов по методу Мора, комплексонометрического определения общей жесткости воды, содержания кальция и магния, потенциометрического определения кислотности.

Сущность аргентометрического определения содержания хлоридов. (См. лабораторную работу 3 данного практикума — с. 40–41.)

Сущность комплексонометрического определения общей жесткости. *Общая жесткость воды* (ОЖ) — сумма карбонатной и постоянной жесткости, характеризуется молярной концентрацией эквивалентов кальция и магния.

Карбонатная жесткость определяется содержанием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, которые разлагаются при кипячении по схемам:



Постоянная жесткость определяется содержанием в воде других соединений кальция и магния, которые при кипячении не разрушаются.

При прямом комплексонометрическом титровании воды раствором ЭДТА в аммонийно-аммиачном буфере (рН = 9) с металлохромным индикатором общую жесткость (ммоль-экв/дм³) рассчитывают по формуле

$$\text{ОЖ} = \frac{(CV)_{\text{ЭДТА}} \cdot 2 \cdot 10^3}{V_{\text{пр}}}.$$

где $C_{\text{ЭДТА}}$ и $V_{\text{ЭДТА}}$ — концентрация и объем раствора ЭДТА, пошедшего на титрование, моль/дм³ и см³ соответственно; $V_{\text{пр}}$ — объем пробы воды, отобранной пипеткой для анализа, см³; множитель 2 учитывает фактор эквивалентности кальция и магния, равный 1/2.

Сущность потенциометрического титрования. Определение кислотности основано на проведении титрования пробы воды щелочью с использованием потенциометра в комплекте со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Реактивы, оборудование:

- серебра нитрат, стандартизованный раствор концентрации 0,1 моль/дм³;
- калия хромат, раствор 5%-й;
- ЭДТА (Трилон Б), раствор концентрации ≈ 0,05 моль/дм³;
- магния сульфат, стандартный раствор концентрации 0,025 моль/дм³;
- раствор буферный аммонийно-аммиачный (рН ≈ 10);
- КОН, раствор 5%-й;
- NaOH, раствор концентрации ≈ 2,5 моль/дм³;
- смесь сухая индикаторная (эриохром черный Т и метиловый красный);
- индикатор фенолфталеин, спиртовой раствор;
- HCl, стандартизованный раствор концентрации 0,1 моль/дм³;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- стаканы для титрования вместимостью 50 и 150 см³;
- пипетки стеклянные на 5 (градуированные) и 10 см³;
- бюретки вместимостью 50 см³;
- потенциометр;
- электрод стеклянный;

- электрод хлоридсеребряный;
- мешалка магнитная с якорьком.

Объект анализа — техническая вода (шахтная)

Ход выполнения работы

1. Аргентометрическое определение содержания хлорид-ионов

Стандартизацию титранта AgNO_3 проводят как описано в лабораторной работе 3 данного практикума (с. 40–41).

К 5 см³ исследуемого раствора прибавляют 2–3 капли 5%-го раствора хромата калия и титруют раствором AgNO_3 . Вначале выпадает белый осадок хлорида серебра. Титрование продолжают до тех пор, пока не появится первое не исчезающее окрашивание суспензии в слабый красновато-коричневый цвет Ag_2CrO_4 (до перехода окраски содержимого колбы от лимонно-желтой до темно-розовой), что свидетельствует об окончании реакции с хлорид-ионом. Титрование проводят в 3 параллелях, результаты заносят в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Экспериментальные данные определения
хлорид-ионов по методу Мора

№ п/п	$C(\text{AgNO}_3)$, моль/дм ³	$V_{\text{ал}}$, см ³	$V(\text{AgNO}_3)$, см ³	$C(\text{Cl}^-)$, г/дм ³
1				
2				
3				

Содержание хлорид-ионов исследуемого раствора рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{Cl}} = C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M_{\text{Cl}} \cdot \frac{V_{\text{ал}}}{1000} \cdot 10^{-3}.$$

2. Комплексонометрическое определение общей жесткости воды, содержания кальция и магния

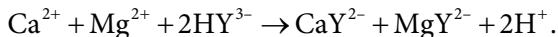
2.1. Стандартизация титранта ЭДТА

Готовят около 400 см³ раствора титранта концентрации $\approx 0,025$ моль/дм³ путем разбавления исходного раствора ЭДТА концентрации $\approx 0,05$ моль/дм³ дистиллированной водой. Стандар-

тизацию проводят как описано в лабораторной работе 4 данного практикума (с. 45).

2.2. Определение общей жесткости воды

Определение основано на взаимодействии ионов кальция и магния, находящихся в анализируемом растворе, с ЭДТА в присутствии аммиачного буфера ($\text{pH} \approx 10$) по уравнению реакции



В колбу для титрования отбирают пипеткой 20 см^3 пробы воды, добавляют цилиндром 10 см^3 аммиачного буфера и индикаторную смесь (эхч Т + мет. красн.). Титруют до появления зеленой окраски раствора. Результаты заносят в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Экспериментальные данные определения общей жесткости

№ п/п	$V_{\text{пр}}, \text{ см}^3$	$V(\text{ЭДТА}), \text{ см}^3$	ОЖ, ммоль-экв/дм ³
1			
2			
3			

Общую жесткость воды рассчитывают по формуле

$$\text{ОЖ} = \frac{(CV)_{\text{ЭДТА}} \cdot 2 \cdot 10^3}{V_{\text{пр}}}.$$

2.3. Определение содержания кальция и магния

Отдельное определение кальция и магния возможно при варьировании кислотности среды. При $\text{pH} = 12$ магний не титруется, так как гидролизуетс с образованием труднорастворимого гидроксида: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{НОН} \rightarrow \text{Mg}(\text{ОН})_2 \downarrow + 2\text{H}^+$. А при $\text{pH} = 10$ титруются ионы и кальция, и магния. По разности объемов ЭДТА, пошедших на титрование суммы $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]$ и только ионов Ca^{2+} , находят объем ЭДТА, пошедший на титрование ионов Mg^{2+} .

$$m_{\text{Ca}} = C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}(\text{Ca})} \cdot M_{\text{Ca}},$$

$$m_{\text{Mg}} = C_{\text{ЭДТА}} \cdot (V_{\text{ЭДТА}(\text{Ca}+\text{Mg})} - V_{\text{ЭДТА}(\text{Ca})}) \cdot M_{\text{Mg}}.$$

Ход выполнения комплексонометрического определения кальция и магния представлен в учебно-методическом пособии «Титриметрические методы анализа», лабораторная работа 6.

3. Потенциометрическое определение свободной кислотности технической воды

3.1. Стандартизация титранта

Готовят около 300 см³ раствора NaOH концентрации ≈0,05 моль/дм³ путем разбавления раствора NaOH концентрации ≈2,5 моль/дм³ дистиллированной водой.

Устанавливают точную концентрацию приготовленного раствора NaOH по стандартизованному раствору соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³. В колбу для титрования пипеткой отбирают 10 см³ стандартизованного раствора HCl, прибавляют 2–3 капли раствора индикатора фенолфталеина и титруют раствором щелочи до появления малинового окрашивания. Результаты заносят в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Результаты стандартизации титранта NaOH

№ п/п	$V_{\text{HCl}}, \text{ см}^3$	$V_{\text{NaOH}}, \text{ см}^3$	$C_{\text{NaOH}}, \text{ моль/дм}^3$
1	10		
2	10		
$C_{\text{ср NaOH}}, \text{ моль/дм}^3$			

Концентрацию раствора щелочи рассчитывают по формуле

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}.$$

3.2. Определение свободной кислотности воды

В электрохимическую ячейку (стакан вместимостью 150 см³) отбирают пипеткой 10 см³ пробы технической воды, добавляют 20–30 см³ дистиллированной воды, опускают электроды (РЭ – стеклянный, ЭС — хлоридсеребряный). Проводят потенциометрическое титрование раствором NaOH (1 титрование с шагом 0,5 см³, 2 и 3 титрования — в области скачка с шагом 0,1 см³). Результаты измерений pH заносят в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Экспериментальные данные потенциометрического титрования

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	pH	$\Delta V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	ΔpH	$\Delta \text{pH}/\Delta V$
		—	—	—
...				

По данным титрования строят кривые потенциометрического титрования в интегральной (зависимость $\text{pH} - V_{\text{NaOH}}$) и дифференциальной (зависимость $\Delta \text{pH}/\Delta V - V_{\text{NaOH}}$) формах.

Расчет свободной кислотности (СК, мг-экв/дм³) проводят по формуле

$$\text{СК} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{V_{\text{пр}}} \cdot 1000.$$

По результатам анализа проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде: $X = X_{\text{ср}} \pm \Delta$ (для C_{Cl^-} , г/дм³; ОЖ, ммоль-экв/дм³; m_{Ca} , г; m_{Mg} , г; СК, мг-экв/дм³) с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы и представляют результаты определения в шахтной воде содержания хлоридов методом аргентометрии, общей жесткости и содержания кальция и магния методом комплексонометрического титрования, свободной кислотности методом потенциометрического титрования.

Лабораторная работа 13

Определение содержания меди в промышленных отходах и в образцах технической продукции

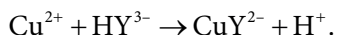
Медь — один из важнейших металлов, являющийся главным проводниковым материалом в электро- и радиотехнике, потребляющих 40–50 % всей меди. Существуют сплавы меди с такими металлами, как цинк, олово, алюминий, никель, титан, серебро, золото. Реже применяются сплавы с неметаллами: фосфором, серой, кислородом.

Выделяют две группы медных сплавов: латуни (сплавы с цинком) и бронзы (сплавы с другими элементами), использующиеся почти во всех областях машиностроения. Медь как легирующий элемент входит в состав многих алюминиевых и других сплавов.

Основными методами определения меди являются: атомно-абсорбционный, фотометрический и титриметрический (ГОСТ 19728.10–2001, ГОСТ 29083–91, ГОСТ 30550–98, ГОСТ 13938.1–78, ГОСТ 1953.1–79, ГОСТ 31382–2009).

Сущность методов. Спектрофотометрическое определение меди основано на измерении оптической плотности раствора комплекса меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ синего цвета при длине волны $\lambda = 610$ нм. Ход выполнения спектрофотометрического анализа представлен в учебно-методическом пособии «Инструментальные методы анализа», лабораторная работа 8.

Комплексонометрическое определение меди основано на взаимодействии ЭДТА с ионами меди в присутствии аммонийно-аммиачного буферного раствора ($\text{pH} \approx 8$) по уравнению реакции



Для определения конечной точки титрования применяется металлохромный индикатор мурексид.

Объекты исследования:

— медный шлам — отходы продукта, составляющие пылевые и мельчайшие его части, получаемые в виде осадка при промывке рудного материала;

— готовые изделия из меди: медная стружка или проволока.

Реактивы и оборудование:

- кислота азотная HNO_3 , раствор (разб. 1 : 1);
- аммиак NH_3 , раствор (разб. 1 : 1);
- ЭДТА (Трилон Б), раствор концентрации 0,05 моль/дм³;
- смесь сухая индикаторная (эриохром черный Т и метиловый красный);
- индикатор сухой мурексид;
- раствор буферный аммонийно-аммиачный ($\text{pH} \approx 8$);
- индикатор метиловый оранжевый, раствор;

- магния сульфат, стандартный раствор концентрации 0,025 моль/дм³;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- весы аналитические;
- стаканы термостойкие вместимостью 150 см³;
- плитка электрическая;
- колбы мерные вместимостью 200 см³;
- бюретки вместимостью 50 см³;
- пипетки, колбы для титрования.

Ход выполнения работы

1. Пробоподготовка

Полученный образец (около 0,5 г готового изделия или 1 г шла-ма) помещают в термостойкий стакан, добавляют 20 см³ азотной кислоты (разб. 1 : 1). Нагревают смесь до полного растворения образца. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление и стандартизация титранта ЭДТА

Готовят около 300 см³ раствора ЭДТА концентрации 0,025 моль/дм³ из исходного раствора ЭДТА концентрации 0,05 моль/дм³. Стандартизацию проводят как описано в лабораторной работе 4 данного практикума (с. 45).

3. Комплексонометрическое определение содержания меди

В колбу для титрования пипеткой отбирают 20 см³ раствора разложенного образца, добавляют 1 каплю метилового оранжевого и раствор аммиака (разб. 1 : 1) до желтой окраски, цилиндром 10 см³ аммиачного буферного раствора и мурексид (1/3 лопатки шпателя). Титруют до лиловой окраски раствора. Результаты титрования заносят в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Результаты комплексонометрического определения меди

№ п/п	$V_{\text{пр}}, \text{ см}^3$	$V_{\text{ЭДТА}}, \text{ см}^3$	$\omega_{\text{Cu}}, \%$
1			
2			
3			

Массовую долю меди в образце рассчитывают по формуле

$$\omega_{\text{Cu}}, \% = \frac{C_{\text{ЭДТА}} \cdot V_{\text{ЭДТА}} \cdot 10^{-3} \cdot M_{\text{Cu}}}{m_{\text{нав}}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}} \cdot 100 \, \%.$$

4. Спектрофотометрическое определение содержания меди

Аликвоту пробы для фотометрического определения рассчитывают самостоятельно, содержание меди в растворе для фотометрирования должно составлять 2–20 мг. Определение меди проводят методом абсолютной спектрофотометрии (см. лабораторную работу 8 в учебно-методическом пособии «Инструментальные методы анализа»).

По результатам определения содержания меди комплексонометрическим и спектрофотометрическим методами проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечные результаты представляют в виде: $\omega = \omega_{\text{ср}} \pm \Delta, \%$, с указанием относительного стандартного отклонения $S_r, \%$. Также проводят статистическое сравнение результатов двух методов по F -критерию.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы и представляют результаты определения содержания меди в объекте анализа.

Лабораторная работа 14

Определение содержания влаги и золы в аналитической пробе угля (бурого, каменного, антрацита)

Уголь является важнейшим твердым топливом растительного происхождения. В состав твердого топлива входят:

- горючая органическая масса (образующие ее органические соединения состоят из углерода, водорода, кислорода, азота, серы);
- минеральная часть (состоит из различных минералов: алюмосиликатов, сульфатов, карбонатов, кремнезема, пирита и т.д., при горении минеральная часть полностью переходит в золу, но состав ее при этом изменяется);
- влага (это негорючая часть).

В органической части твердого топлива окислению подвергаются углерод, водород, сера. От содержания этих элементов зависит основная характеристика топлива — теплота сгорания. Балластом топлива являются влага, минеральная часть и сера. Влага, содержащаяся в топливе, отрицательно влияет на его свойства. Она понижает его теплотворную способность, так как при сжигании влажного топлива требуется излишняя затрата теплоты на испарение влаги. При транспортировке влажного топлива возрастают расходы на перевозку.

При техническом анализе топлива, в частности углей, определяют наиболее важные показатели в целях установления качества и принадлежности к определенной марке в соответствии с нормами стандартов. В угле определяют содержание влаги, минеральных примесей в виде золы, выход летучих веществ и нелетучего остатка, содержание серы, теплоту сгорания и т. д.

При анализе углей лабораторную пробу берут по общим правилам отбора проб. Проводят параллельный анализ исследуемых проб по схеме, представленной на рис. 3.2.

Сущность метода определения влаги. Навеска аналитической пробы топлива с максимальным размером зерен до 0,2 мм высушивается в сушильном шкафу при температуре $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$. Массовая доля влаги рассчитывается по потере массы (метод гравиметрии). Процедура проведения испытаний описана в ГОСТ 11014–2001.

Сущность метода определения золы. При прокаливании угля минеральные примеси разлагаются и окисляются. Остаток от сжигания и прокаливания является золой. О минеральных примесях в угле судят по его зольности. Пробу топлива сжигают в муфельной печи, нагреваемой с определенной скоростью до температуры $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$, и выдерживают при этой температуре до постоянной массы. Содержание золы (%) рассчитывают по массе остатка после прокаливания. Процедура проведения испытаний описана в ГОСТ 11022–95.

Объект исследования: уголь (бурый или каменный).

Оборудование, материалы:

- весы аналитические;
- ступка фарфоровая;

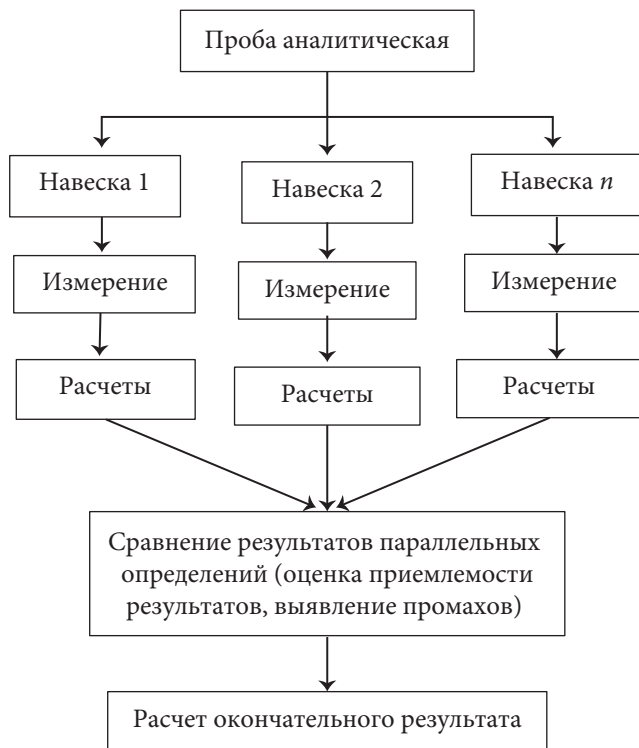


Рис. 3.2. Схема получения результатов параллельного анализа

- противень металлический;
- шпатель лабораторный;
- печь муфельная;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147–80.

Ход выполнения работы

1. Приготовление средней аналитической пробы угля методом квартования

Лабораторную пробу угля весом около 25 г с размером кусочков от 3 до 13 мм высыпают на металлический противень и перемешивают «на конус». Далее конус распределяют тонким слоем в виде более или менее ровного круга высотой не более 10 мм, разделяют на четыре равных сектора. Пробу двух противоположных секторов

отбрасывают. Далее сокращают пробу угля до 2–3 г аналогичным способом. Полученную аналитическую пробу растирают в ступке и используют для дальнейшего анализа.

2. Определение содержания влаги

Из аналитической пробы топлива во взвешенные бюксы отбирают навески топлива массой $\approx 1,0$ г с точностью не более 0,0002 г. Открытые бюксы с навесками помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$, и при этой температуре сушат не менее 5 мин. (каменные угли, антрацит и горючие сланцы) и 10 мин. (бурые угли). Время сушки бурых углей с массовой долей общей влаги более 35 % составляет 60 мин.

После окончания сушки бюксы вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками и охлаждают 5 мин. на металлической подставке, затем в эксикаторе до комнатной температуры, после чего взвешивают. Контрольные просушивания не проводят.

Массовую долю общей влаги аналитической пробы ($\omega_{\text{вл}}$, %), вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{вл}} = \frac{m_1}{m_{\text{нав}}} \cdot 100 \%,$$

где m_1 — потеря массы при сушке навески топлива, г; $m_{\text{нав}}$ — масса навески пробы топлива, г.

3. Определение содержания золы

Взвешивают пустой тигель, в нем равномерно распределяют 1–2 г пробы и снова взвешивают.

Примечание. Фарфоровые тигли перед первым взвешиванием нагревают до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре в течение 15 мин. и охлаждают так же, как при проведении испытания.

Для бурых углей тигель с навеской помещают в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 60 мин. повышают температуру печи до 500°C и поддерживают эту температуру в течение 60 мин. Продолжают нагрев до $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре не менее 60 мин.

Для каменных углей и антрацитов методика озоления аналогична, только температуру 500°C поддерживают в течение 30 мин.

После прокаливания тигель вынимают из печи и охлаждают на металлической подставке в течение 10 мин., а затем помещают в эксикатор без осушителя.

Примечание. Если результаты испытания необходимо пересчитать на другие состояния топлива, отличные от воздушно-сухого, определяют массовую долю влаги в пробе.

Содержание золы в аналитической пробе ($\omega_{\text{зол}}$, %) вычисляют по формуле

$$\omega_{\text{зол}} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \%,$$

где m_1 — масса тигля, г; m_2 — масса тигля с пробой, г; m_3 — масса тигля с золой, г.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы, зарисовывают схему квартования, представляют результаты определения общей влаги и зольности угля.

Лабораторная работа 15

Определение кремния в силикате спектрофотометрическим методом

Силикаты природные — это соли кремневых кислот, являются классом одних из наиболее распространенных минералов.

Трудности, возникающие при определении химического состава и строения силикатных соединений, связаны с тем, что большинство из этих соединений не переходит в раствор без разложения и не всегда может быть очищено от сопутствующих примесей. Кроме кремния, алюминия и кислорода, в состав природных силикатов и алюмосиликатов входят также различные металлы.

Анализ силикатов (ГОСТ 2642.3–2014, ГОСТ 16591.4–87) начинают с их растворения. По отношению к воде и кислотам все силикаты делят на следующие группы:

- 1) растворимые в воде (силикаты щелочных металлов);
- 2) не растворимые в воде, но разлагающиеся кислотами с образованием кремниевой кислоты (цементы, шлаки);

3) силикаты и алюмосиликаты, не растворимые в воде и кислотах (слюда, стекло, тальк, каолин и др.), представляющие собой неорганические полимеры.

Основные методы разложения силикатов:

- обработка хлористоводородной кислотой;
- растворение во фтористоводородной кислоте;
- сплавление со смесью хлорида аммония и карбоната кальция при нагревании до красного каления;
- сплавление со смесью карбоната натрия и тетрабората натрия (бурь) в соотношении 2 : 1. Тетраборат натрия предварительно просушивают при температуре 400 °С. Подъем температуры осуществляют постепенно, поскольку соль резко увеличивается в объеме.

Объект исследования: силикат природный.

Сущность метода. Спектрофотометрическое определение кремния основано на образовании с молибдатом аммония при $\text{pH} = 1\text{--}2$ желтого кремниймолибденового гетерополикомплекса, который затем восстанавливают до синего гетерополикомплекса аскорбиновой кислотой. Спектрофотометрическое определение кремния проводят по синей форме комплекса при длине волны $\lambda = 800 \text{ нм}$. Реактивы и оборудование для спектрофотометрического анализа представлены в учебно-методическом пособии «Инструментальные методы анализа», лабораторная работа 7.

Ход выполнения работы

1. Пробоподготовка

Навеску полученного образца массой 0,2–0,5 г помещают в термостойкий стакан, добавляют 15 см³ соляной кислоты (разб. 1 : 4, приготовленную самостоятельно). Нагревают смесь до полного растворения образца, **не доводя до кипения (!)**, так как возможно образование кремниевой кислоты и выпадение ее в виде коллоидного геля. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление растворов силиката натрия

Основной раствор: 0,2143 г SiO_2 сплавляют с 3 г смеси для сплавления (см. выше) в платиновом тигле. После охлаждения сплав растворяют в полиэтиленовом сосуде, добавляют 20,0 г гидроксида натрия в 300 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимости

мостью 500 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Хранят в полиэтиленовом сосуде. Содержание SiO₂ составляет 0,2 мг/см³.

Рабочий раствор: разбавляют 250 см³ основного раствора дистиллированной водой до 1 000 см³; 1 см³ раствора содержит 0,025 мг SiO₂. Следует применять свежеприготовленный рабочий раствор.

Растворы, приготовленные для определения силикатов, хранят в парафиновой или полиэтиленовой посуде.

3. *Определение содержания кремния методом градуировочного графика*

Определение кремния проводят методом абсолютной спектрофотометрии с построением градуировочного графика (см. лабораторную работу 7 в учебно-методическом пособии «Инструментальные методы анализа»). Аликвоту для фотометрического определения рассчитывают самостоятельно, содержание кремния в растворе для фотометрирования должно составлять 0,5–2,5 мг. Анализируемый раствор фотометрируют в трех кюветах.

4. *Определение содержания кремния методом добавок*

Из исследуемого раствора отбирают три аликвоты по 2,0 см³ в три мерные колбы вместимостью 50 см³. Во вторую колбу добавляют 2 см³, а в третью — 4 см³ стандартного раствора силиката натрия. Далее во все три колбы добавляют все необходимые реактивы в установленном порядке для образования синего кремний-молибденового комплекса (см. лабораторную работу 7 в учебно-методическом пособии «Инструментальные методы анализа»), доводят растворы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Проводят фотометрирование полученных растворов в трех кюветах каждый.

Концентрацию кремния в исследуемом растворе рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{x+\text{ст}}} \cdot \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x},$$

где $C_{\text{ст}}$ и $V_{\text{ст}}$ — концентрация и объем стандартного раствора соответственно, моль/дм³ (или г/дм³) и см³; $V_{x+\text{ст}}$ — объем исследуемого раствора с добавкой стандарта, см³; A_x и $A_{x+\text{ст}}$ — оптические плот-

ности исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой стандарта.

Возможно нахождение концентрации вещества в исследуемом растворе графическим путем (лабораторная работа 9, рис. 2.9 настоящего практикума, с. 81).

Затем вычисляют массовую долю кремния (ω_{Si} , %) в исследуемом образце по формуле

$$\omega(\text{Si}) = \frac{C_x \cdot M_{\text{Si}}}{m_{\text{нав}}} \cdot \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{пип}}}.$$

По результатам определения содержания кремния методами градуировочного графика и добавок проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечные результаты представляют в виде $\omega = \omega_{\text{ср}} \pm \Delta$, %, с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %. Также проводят статистическое сравнение результатов двух методов по F -критерию.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы и представляют результаты определения содержания кремния спектрофотометрическим методом двумя расчетными способами.

Лабораторная работа 16

Определение массовой доли белка в муке биуретовым методом

Анализ продуктов питания и продовольственного сырья является важнейшим этапом пищевого производства, непосредственно связанным с качеством потребляемых продуктов и, соответственно, состоянием здоровья человека. Одним из важнейших составляющих продуктов питания является белок, уникальность которого заключается в незаменимости другими компонентами пищи. Белки составляют основу процессов жизнедеятельности организма. Необходимость их постоянного обновления лежит в основе обмена веществ.

В силу уникальности структуры каждой из групп белков методы их суммарного определения весьма разнообразны. Наиболее распространенными являются:

— *метод Кьельдаля*, основанный на минерализации белоксодержащей пробы серной кислотой в присутствии катализатора;

— *биуретовый метод*, основанный на измерении интенсивности окраски исследуемого образца, возникающей в результате взаимодействия полипептидных связей белков с ионами меди (II) в щелочной среде;

— *метод Лоури*, основанный на измерении интенсивности окраски раствора белка, в котором осуществляются две цветные реакции: биуретовая (образование окрашенного комплекса ионов меди (II) с амидными связями) и реакция взаимодействия реактива Фолина — Чокальтеу с ароматическими аминокислотами;

— *нефелометрический метод*, основанный на измерении интенсивности светового потока в присутствии реагентов (напр., сульфосалициловой кислоты и др.), рассеянного твердыми или коллоидными частицами белка, находящимися в растворе во взвешенном состоянии;

— *рефрактометрический метод*, основанный на установлении разности показателей преломления исследуемого вещества и раствора, полученного после осаждения белков раствором хлорида кальция при кипячении;

— *метод Дюма*, основанный на сжигании пробы при высокой температуре в присутствии кислорода и измерении объема выделившегося газообразного азота.

Сущность биуретового метода. Специфической реакцией на содержание белка является биуретовая реакция, так как ее дают полипептидные связи. Она получила свое название от производного мочевины — биурета, который образует в щелочном растворе медного купороса окрашенное комплексное соединение. Интенсивность окрашивания пропорциональна содержанию пептидных связей, а следовательно, и концентрации белка в растворе. Биуретовую реакцию дают все белки, пептоны и полипептиды.

Биуретовый метод применяют в различных модификациях, различающихся условиями экстрагирования белка, способами внесения биуретового реактива и техникой колориметрирования. В данной работе используется биуретовый метод определения массовой доли

белка в муке в модификации Дженнингса, имеющий ряд преимуществ перед другими модификациями.

Объект анализа: мука (пшеничная или другая)

Реактивы, оборудование:

— калия гидроксид по ГОСТ 24363–80 и раствор КОН концентрации 10 моль/дм³.

— медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165–78 и раствор CuSO₄ 4%-й;

— калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845–79;

— вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

— спектрофотометр ПЭ-5400 УФ;

— встряхиватель механический WU-4;

— цилиндры, мензурки, колбы по ГОСТ 1770–74;

— бюретки, пипетки по ГОСТ 20292–74Е.

Ход выполнения работы

1. Приготовление биуретового реактива

В мерную колбу вместимостью 1 000 см³ вносят 15 см³ раствора КОН концентрации 10 моль/дм³, добавляют 25 ± 0,01 г Сегнетовой соли и примерно 900 см³ дистиллированной воды. После растворения реагентов медленно добавляют при постоянном перемешивании 30 см³ 4%-го раствора CuSO₄, отмеренные цилиндром, и доводят объем колбы до метки дистиллированной водой.

2. Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика

В четыре сухие конические колбы вместимостью 200 см³ помещают навески муки с установленным содержанием белка массой 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0 г, приливают по 50 см³ биуретового реактива, отмеренные мерным цилиндром. Колбы встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин. Далее дают суспензии отстояться, для фотометрирования используют прозрачный надосадочный раствор.

3. Приготовление анализируемого раствора

Полученный образец для анализа помещают в колбу вместимостью 200 см³, далее приливают 50 см³ биуретового реактива и встряхивают на механическом встряхивателе в течение 30 мин.

Суспензии дают отстояться, для фотометрирования также используют прозрачный надосадочный раствор.

4. Фотометрирование растворов и построение градуировочного графика

Фотометрирование проводят при длине волны $\lambda = 800$ нм, используя стеклянные кюветы с $\ell = 1,0$ см. В качестве раствора сравнения применяют раствор, содержащий все компоненты анализируемого раствора за исключением определяемого вещества. Результаты фотометрирования заносят в табл. 3.6.

Таблица 3.6

**Результаты измерения оптических плотностей
градуировочных и анализируемого растворов**

Масса стандартного образца муки, г	Масса белка в навеске муки, мг	Оптическая плотность, A		
0,5				
1,0				
2,0				
3,0				
Анализируемый раствор				

По данным для стандартных растворов строят градуировочный график, т. е. зависимость $A — m_{\text{белка}}$, выходящую из начала координат. По графику определяют массу белка в вытяжке анализируемого образца.

По результатам работы проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде $m = m_{\text{ср}} \pm \Delta$, мг, с указанием относительного стандартного отклонения S_p , %.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы и представляют результаты определения содержания белка в муке.

Лабораторная работа 17

Определение содержания ионизированного кальция в молоке

Молоко и молочные продукты — это основной источник кальция как важнейшего компонента костной ткани в рационе современного человека. Содержание кальция в коровьем молоке колеблется от 100 до 140 мг. Кальций присутствует в молоке в трех формах:

- в виде свободного или ионизированного кальция — 11 %;
- в виде фосфатов и цитратов кальция — около 66 %;
- в виде кальция, прочно связанного с казеином, — около 23 %.

Существует два основных метода определения содержания кальция: титриметрический и потенциометрический. Титриметрический метод основан на способности ЭДТА образовывать в щелочной среде комплексные соединения с ионами кальция и позволяет определять более 1 мг ионов кальция в пробе. Потенциометрический метод основан на прямом определении ионов кальция с использованием ионоселективного кальциевого электрода и позволяет определять от 4 до 100 мг ионов кальция в пробе.

Объект анализа: молоко пастеризованное животного происхождения.

Реактивы, оборудование:

- анализатор многофункциональный потенциометрический;
- электрод кальций-селективный ЭЛИС-121 Са;
- электрод сравнения лабораторный одноключевой ЭСр-10101;
- стаканы стеклянные вместимостью 50 см³;
- мешалка магнитная;
- штатив для электродов;
- пипетки вместимостью 5 см³ и 10 см³;
- колбы мерные вместимостью 50 и 100 см³;
- цилиндр вместимостью 100 см³;
- кальция хлорид по ГОСТ 450–77 и раствор CaCl₂ концентрации 0,1 моль/дм³;
- калия хлорид по ГОСТ 4234–77 и раствор KCl концентрации 2 моль/дм³;
- вода дистиллированная по ГОСТ ГОСТ 6709–72.

Ход выполнения работы

1. Приготовление стандартных растворов для построения градуировочного графика

Диапазон измерений pCa при температуре 20 °С находится в пределах от 1,0 до 4,3 согласно паспорту на используемый электрод. Градуировочные растворы готовят из исходного стандартного раствора $CaCl_2$ концентрации 0,1 моль/дм³ в соответствии с табл. 3.7.

Таблица 3.7

Состав градуировочных растворов
(для мерных колб вместимостью 50 см³)

№ раствора	Концентрация ионов Ca^{2+}		Состав раствора*
	моль/дм ³	мг/дм ³	
1	$1 \cdot 10^{-2}$	400	5,0 см ³ раствора $CaCl_2$ концентрации 0,1 моль/дм ³
2	$1 \cdot 10^{-3}$	40	5,0 см ³ раствора 1
3	$1 \cdot 10^{-4}$	4	5,0 см ³ раствора 2
4	$1 \cdot 10^{-5}$	0,4	5,0 см ³ раствора 3

* Во всех колбах объем доводят до метки дистиллированной водой.

2. Построение градуировочного графика

Регистрируют зависимость потенциала кальций-селективного электрода от концентрации кальция в стандартных растворах. Для этого в 4 стакана вместимостью 50 см³ наливают по 10–15 см³ приготовленных стандартных растворов, добавляют 2 см³ раствора хлорида калия концентрации 2 моль/дм³ (для регулирования общей ионной силы раствора) и измеряют потенциал электрода, переходя последовательно от меньших к большим концентрациям. При смене раствора электроды подсушивают фильтровальной бумагой и погружают в стакан с новым раствором. Величину E (мВ) фиксируют после установления равновесного потенциала. Результаты заносят в табл. 3.8.

После окончания измерений мембрану Ca -ИСЭ тщательно промывают дистиллированной водой и подсушивают фильтровальной бумагой.

Таблица 3.8

Результаты измерения $E_{\text{исэ}}$ градуировочных растворов

№ раствора	Содержание ионов Ca^{2+}		$E_{\text{исэ}}$, мВ
	C_{Ca} , моль/дм ³	pCa	
1	10^{-2}	2	
2	10^{-3}	3	
3	10^{-4}	4	
4	10^{-5}	5	

Строят градуировочный график (электродную функцию) в координатах E — pCa (рис. 3.3) и находят область прямолинейной зависимости. Определяют крутизну электродной функции и сравнивают с теоретическим значением (59/2 мВ при 25 °С для двухзарядного иона при изменении активности в 10 раз).

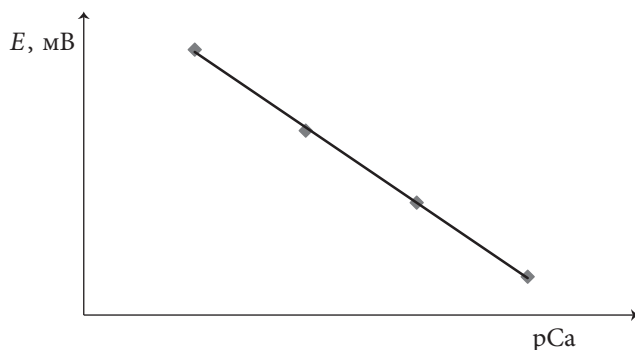


Рис. 3.3. График электродной функции

3. Определение содержания кальция в исследуемом объекте

В ячейку вносят 20 см³ исследуемого молока, добавляют 2 см³ раствора хлорида калия концентрации 2 моль/дм³, опускают электроды и после установления равновесия фиксируют потенциал. Измерения проводят в трех параллелях.

По градуировочному графику определяют содержание ионизированного кальция в анализируемом растворе.

По результатам работы проводят статистическую обработку по п. 1.3.4 данного практикума (с. 18), конечный результат представляют в виде $C_{Ca} = C_{cp} \pm \Delta$, моль/дм³, с указанием относительного стандартного отклонения S_r , %.

В *выводе* кратко описывают ход выполнения работы и представляют результаты определения содержания кальция в молоке.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : в 2 т. / под ред. А. А. Ищенко. — Москва : Академия, 2014. — Т. 2. — 352 с. — ISBN 978-5-4468-1316-2.

Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 кн. / В. П. Васильев. — Москва : Дрофа, 2007. — ISBN 978-5-358-03521-8, 978-5-358-03522-5.

Дмитриенко В. П. Экологический мониторинг техносферы / В. П. Дмитриенко, Е. В. Сотникова, А. В. Черняев. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 368 с. — ISBN 978-5-8114-1326-3.

Другов Ю. С. Контроль безопасности и качества продуктов питания и товаров детского ассортимента : практическое руководство / Ю. С. Другов, А. А. Родин. — Москва : БИНОМ : Лаборатория знаний, 2015. — 443 с. — ISBN 978-5-9963-1020-3.

Другов Ю. С. Контроль загрязнений воздуха жилых помещений, офисов, административных и общественных зданий / Ю. С. Другов, Л. А. Копелько, О. Г. Попов. — Санкт-Петербург : Наука, 2013. — 302 с. — ISBN 978-5-02-038191-9.

Другов Ю. С. Экспресс-анализ экологических проб : практическое руководство / Ю. С. Другов, А. Г. Муравьев, А. А. Родин. — Москва : БИНОМ : Лаборатория знаний, 2010. — 424 с. — ISBN 978-5-9963-0200-0.

Инструментальные методы анализа : лабораторный практикум : [учеб.-метод. пособие] / В. И. Кочеров, И. С. Алямовская, Н. Е. Дариенко [и др.] ; под общ. ред. С. Ю. Сараевой. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. — 96 с. — ISBN 978-5-7996-1385-3.

Карпов Ю. А. Аналитический контроль в металлургическом производстве / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин, В. Д. Сальников. — Москва : Академкнига, 2006. — 351 с. — ISBN 5-94628-241-7.

Кристиан Г. Аналитическая химия : в 2 т. / Г. Кристиан ; пер. А. Гармаша, Н. Колычевой [и др.]. — Москва : Бином : Лаборатория знаний, 2013. — ISBN 978-5-947-7439-06, 978-5-947-7439-13.

Пищевая химия / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова [и др.] ; под ред. А. П. Нечаева. — Санкт-Петербург : ГИОРД, 2007. — 640 с. — ISBN 5-98879-011-9.

Практическое руководство для лаборатории. Специальные методы / В. Р. Лесс, С. Экхардт, М. Кеттнер [и др.] ; под ред. И. Г. Зенкевича, Н. А. Шурдубы, И. В. Болдырева. — Санкт-Петербург : ЦОП «Профессия», 2011. — 472 с. — ISBN 978-5-91884-025-2.

Основы аналитической химии : в 2 т. / под ред. Ю. А. Золотова. — Москва : Академия, 2012. — ISBN 978-5-769-5912-35, 978-5-769-5912-59.

Терещенко А. Г. Внутрिलाбораторный контроль качества результатов анализа с использованием лабораторной информационной системы / А. Г. Терещенко, Н. П. Пикула, Т. В. Толстихина. — Москва : Бином : Лаборатория знаний, 2012. — 312 с. — ISBN 978-5-9963-1071-5.

Титриметрические методы анализа : метод. указания к лабораторным работам по курсу «Аналитическая химия» / В. И. Кочеров, А. Н. Козицина, А. В. Иванова, А. И. Матерн. — Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2009. — 43 с.

Справочные таблицы

Таблица 1

Гидролитическая кислотность, ммоль/100 г почвы
(для проб минеральных горизонтов)

рН суспензий	Сотые доли рН									
	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	17,3	16,9	16,6	16,2	15,8	15,5	15,2	14,9	15,5	14,2
6,1	13,9	13,6	13,3	13,1	12,8	12,5	12,2	12,0	11,7	11,5
6,2	11,2	11,0	11,0	10,8	10,5	10,3	10,1	9,84	9,64	9,23
6,3	9,04	8,83	8,65	8,45	8,28	8,11	7,92	7,76	7,59	7,41
6,4	7,28	7,11	6,97	6,81	6,69	6,53	6,38	6,25	6,11	5,98
6,5	5,85	5,73	5,61	5,48	5,37	5,25	5,14	5,03	4,92	4,82
6,6	4,71	4,61	4,52	4,42	4,32	4,23	4,14	4,05	3,96	3,82
6,7	3,79	3,71	3,63	3,56	3,48	3,40	3,33	3,26	3,19	3,13
6,8	3,05	2,99	2,92	2,86	2,80	2,74	2,68	2,62	2,57	2,52
6,9	2,46	2,41	2,35	2,31	2,25	2,21	2,16	2,11	2,07	2,02
7,0	1,98	1,94	1,90	1,86	1,82	1,78	1,74	1,70	1,67	1,63
7,1	1,60	1,56	1,53	1,50	1,46	1,43	1,40	1,37	1,34	1,31
7,2	1,28	1,26	1,23	1,20	1,18	1,15	1,13	1,10	1,08	1,06
7,3	1,03	1,01	0,99	0,97	0,95	0,93	0,91	0,89	0,87	0,85
7,4	0,83	0,81	0,80	0,78	0,76	0,75	0,73	0,72	0,70	0,68
7,5	0,67	0,66	0,64	0,63	0,61	0,60	0,59	0,58	0,56	0,55
7,6	0,54	0,53	0,52	0,51	0,49	0,48	0,47	0,46	0,45	0,44
7,7	0,43	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,37	0,37	0,36
7,8	0,35	0,34	0,33	0,33	0,32	0,31	0,31	0,30	0,29	0,29
7,9	0,28	0,28	0,27	0,26	0,26	0,25	0,25	0,24	0,24	0,23
8,0	Не менее 0,23									

Таблица 2

Классификация почв по степени обменной кислотности

Класс	pH	Степень кислотности	Потребность в известковании
I	<4,0	Очень сильноокислая	Очень сильная
II	4,1–4,5	Сильноокислая	Сильная
III	4,6–5,0	Среднеокислая	Средняя
IV	5,1–5,5	Слабоокислая	Слабая
V	5,6–6,0	Близкая к нейтральной	Очень слабая или отсутствует
VI	6,0–7,0	Нейтральная	Отсутствует
	>7,0	Щелочные	Отсутствует

Таблица 3

Примерная норма извести в зависимости от величины pH_{KCl}

Гранулометрический состав	pH_{KCl}					
	4,5	4,6	4,8	5,0	5,2	5,4–5,5
	Норма $CaCO_3$ в т/га					
Легкие суглинки и супеси	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,0–2,0
Средне и тяжелосуглинистые почвы	6,0	5,5	5,0	4,5	4,0	3,5

Таблица 4

Группировка почв по содержанию подвижного фосфора (по Кирсанову)

Группа	Содержание P_2O_5 (мг/100 г почвы)		
	Степень обеспеченности	Минеральные почвы	Торфяные почвы
I	Очень низкая	0–2,5	0–5
II	Низкая	2,6–5,0	5,1–10,0
III	Средняя	5,1–10,0	10,1–20,0

Группа	Содержание P_2O_5 (мг/100 г почвы)		
	Степень обеспеченности	Минеральные почвы	Торфяные почвы
IV	Повышенная	10,1–15,0	20,0–40,0
V	Высокая	15,1–25,0	40,1–60,0
VI	Очень высокая	25,0	60,0

Таблица 5

Вспомогательная таблица пересчета содержания нитратного азота по величине pNO_3 (соотношение почвы и раствора 1 : 2,5)

pNO_3	C_N , мг/кг	pNO_3	C_N , мг/кг	pNO_3	C_N , мг/кг
2,55	97,7	3,15	24,6	3,75	6,2
2,60	87,1	3,20	21,9	3,80	5,5
2,65	77,6	3,25	19,5	3,85	4,9
2,70	69,2	3,30	17,4	3,90	4,4
2,75	61,7	3,35	15,5	3,95	3,9
2,80	55,0	3,40	13,8	4,00	3,5
2,85	49,0	3,45	12,3	4,05	3,1
2,90	43,6	3,50	11,0	4,10	2,8
2,95	38,9	3,55	9,8	4,15	2,5
3,00	34,7	3,60	8,7	4,20	2,2
3,05	30,9	3,65	7,8	4,25	1,9
3,10	27,5	3,70	6,9	4,30	1,7

Таблица 6

Шкала обеспеченности почвы азотом

Степень обеспеченности почвы подвижным нитратным азотом	Содержание N, мг/100 г почвы
Низкая	0,8–1,5
Средняя	1,5–3,0
Хорошая	3,0–6,0
Высокая	6,0

Таблица 7

Группировка почв по содержанию обменного калия

Группа	Содержание K_2O , мг/кг	Степень обеспеченности
I	<40	Очень низкая
II	41–80	Низкая
III	81–120	Средняя
IV	121–170	Повышенная
V	171–250	Высокая
VI	>250	Очень высокая

Нормативные документы

ГН 2.1.5.689–98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почве.

ГОСТ 11014–2001. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренные методы определения влаги.

ГОСТ 11022–95 (ИСО 1171–97). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности.

ГОСТ 13938.1–78. Медь. Методы определения меди.

ГОСТ 16591.4–87 (ИСО 4158–78). Силикомарганец. Методы определения кремния.

ГОСТ 17.1.1.04–80. Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования.

ГОСТ 1953.1–79. Бронзы оловянные. Методы определения меди.

ГОСТ 19728.4–2001. Тальк и талькомагнезит. Определение оксида железа.

ГОСТ 19728.10–2001. Тальк и талькомагнезит. Определение меди.

ГОСТ 23268.12–78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения перманганатной окисляемости.

ГОСТ 23268.17–78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения хлорид-ионов.

ГОСТ 23859.11–90. Бронзы жаропрочные. Определение хрома, никеля, кобальта, железа, цинка, магния и титана методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

ГОСТ 2642.3–2014. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV).

ГОСТ 26423–85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.

ГОСТ 26425–85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке.

ГОСТ 26484–85. Почвы. Метод определения обменной кислотности.

ГОСТ 26951–86. Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом.

ГОСТ 27753.6–88. Грунты тепличные. Методы определения водорастворимого калия.

ГОСТ 29083–91. Каучуки и латекс. Определение содержания меди. Фотометрический метод.

ГОСТ 30550–98 (ИСО 4496–78). Порошки металлические. Определение содержания нерастворимых в кислотах веществ в порошках железа, меди, олова и бронзы.

ГОСТ 30582–98. Кислота соляная техническая. Определение содержания железа спектрофотометрическим методом с применением 2,2'-бипиридила.

ГОСТ 31382–2009. Медь. Методы анализа.

ГОСТ 31957–2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

ГОСТ 32514–2013. Бензины автомобильные. Фотоколориметрический метод определения железа.

ГОСТ 9853.2–96. Титан губчатый. Метод определения железа.

ГОСТ ИСО Р 5725–2002. Точность (правильность, прецизионность) методов и результатов измерений.

ГОСТ Р 51309–99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.

ГОСТ Р 51232–98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

ГОСТ Р 52361–2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения.

ГОСТ Р 52963–2008. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов.

ГОСТ Р 54650–2011. Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121–97. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом.

РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки.

РМГ 76–2004. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.

СанПиН 2.1.4.1175–02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения.

СанПиН 2.1.7.1287–03. Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы.

Учебное издание

Сараева Светлана Юрьевна
Герасимова Елена Леонидовна
Алямовская Ирина Станиславовна
Марина Наталья Валентиновна
Вараксин Михаил Викторович

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Практикум

Заведующий редакцией *М. А. Овечкина*
Редактор *В. И. Попова*
Корректор *В. И. Попова*
Компьютерная верстка *В. К. Матвеев*

Подписано в печать 30.06.2020 г. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 7,67.
Уч.-изд. л. 5,8. Тираж 100 экз. Заказ 76.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru>

Для заметок

